

POSEBNI METALNI MATERIJALI

- III Dio -

DANKO ĆORIĆ

Posebni metalni materijali - III Dio



Zagreb, 2019.

NASTAVNA LITERATURA
FAKULTETA STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
SVEUČILIŠTA U ZAGREB

Autor:

Prof. dr. sc. Danko Ćorić

Recenzenti:

Prof. dr. sc. Krešimir Grilec
Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

Prof. dr. sc. Željko Alar
Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

Prof. dr. sc. Ivica Kladarić
Strojarski fakultet Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku

Urednik:

Prof. dr. sc. Damir Ciglar

Nakladnik:

Fakultet strojarstva i brodogradnje
Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb

Lektorica:

Anita Jureković, prof.

Odluka Fakultetskog vijeća Sveučilišta u Zagrebu, Fakulteta strojarstva i brodogradnje

br. 251-66-1701-17-8 od 19. rujna 2017. godine

Fakultetski udžbenik

ISBN 978-953-7738-58-7

II. Izdanje

PREDGOVOR

Projektiranje, proizvodnja i održavanje strojarskih konstrukcija i dijelova usko su povezani s primjenom suvremenih materijala. Danas se ulažu značajni naponi u razvoj novih skupina materijala, metalnih i nemetalnih, koje odlikuju poboljšana postojeća svojstva ili se radi o materijalima posve novih specifičnih svojstava.

Sadržaj ove knjige predstavlja prošireni tekst predavanja namijenjenog studentima Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu iz kolegija “Posebni metalni materijali” sa svrhom da omogući studentima kvalitetnije i lakše savladavanje nastavnog gradiva. Opseg udžbenika je širi od traženog za praćenje i savladavanje gradiva iz tog kolegija. Naime, svrha pisanja ovog nastavnog materijala je dodatno bila i prijenos znanja o suvremenim materijalima na širi krug zainteresiranih u tehničkim strukama, ponajprije u strojarstvu, i drugim granama industrije.

Dio izložene tematike odnosi se na predavanja iz kolegija “Novi materijali” te “Materijali u zrakoplovstvu” na višim godinama preddiplomskog studija strojarstva i zrakoplovstva, a logično se nadovezuje na znanja dobivena iz kolegija “Materijali II” na prvoj godini studija strojarstva, brodogradnje i zrakoplovstva na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

Sadržaj knjige usmjeren je na tumačenje osnovnih svojstava i ponašanja određenih skupina metalnih materijala, a ne i na opise pripadajućih tehnologija proizvodnje, oblikovanja i spajanja. Kod metalnih materijala nije se moglo izbjeći opisivanje specifičnosti provedbe postupaka toplinske obrade u svrhu poboljšavanja mehaničkih svojstava.

Autor posebno zahvaljuje cijenjenim recenzentima na korisnim sugestijama i dopunama teksta. Budući da je ova knjiga prvi tekst o nekim od specifičnih skupina metalnih materijala autor unaprijed zahvaljuje na svim primjedbama, sugestijama i dopunama vezanim uz sadržaj i uočene nedostatke ili pogreške.

SADRŽAJ:

POPIS OZNAKA	3
1. NISKE, POVIŠENE I VISOKE RADNE TEMPERATURE	7
2. PROMJENE MEHANIČKIH SVOJSTAVA PORASTOM TEMPERATURE	10
3. PUZANJE	12
4. PRIMJERI PRIMJENE METALNIH MATERIJALA NA POVIŠENIM I VISOKIM TEMPERATURAMA	16
4.1 Metalni materijali za radne temperature od 150 °C do 400 °C	16
4.2 Metalni materijali za radne temperature od 400 °C do 600 °C	16
4.3 Metalni materijali za radne temperature od 600 °C do 650 °C	16
4.4 Metalni materijali za radne temperature od 650 °C do 1000 °C	17
4. 5 Metalni materijali za radne temperature iznad 1000 °C	17
5. VRSTE ČELIKA MEHANIČKI OTPORNIH PRI POVIŠENIM TEMPERATURAMA	18
5.1 Ugljični (nelegirani) čelici	18
5.2 Niskolegirani Mo- ili Mo-Cr-čelici	19
5.3 Visokolegirani martenzitni super 12%Cr čelici	20
5.4 Visokolegirani austenitni Cr-Ni čelici	22
6. VATROOTPORNI ČELICI	24
7. SUPERLEGURE	26
7.1 Svojstva superlegura	26
7.2 Metalurške karakteristike	28
7.3 Komercijalne superlegure	30
7.3.1 Superlegure na osnovi nikla	33
7.3.2 Superlegure na osnovi željeza i nikla	35
7.3.3 Superlegure na osnovi kobalta	36
7.4 Toplinska obrada superlegura	37
7.4.1 Toplinska obrada precipitacijski očvrstljivih niklovih superlegura	38
7.4.2 Toplinska obrada precipitacijski očvrstljivih Fe-Ni superlegura	39
7.4.3 Toplinska obrada kobaltovih superlegura	39

8. TITANIJ I NJEGOVE LEGURE	41
8.1 Svojstva titanija i njegovih legura	41
8.2 Legirni sustavi	43
8.2.1 Nelegirani (tehnički) titaniј	43
8.2.2 Alfa (α) i približno α legure	45
8.2.3 Alfa+beta ($\alpha+\beta$) legure	46
8.2.4 Beta (β) legure	48
8.3 Toplinska obrada titaniјevih legura	49
8.3.1 Rastopno žarenje i dozrijevanje	49
8.4 Primjena titanija i njegovih legura	52
8.4.1 Primjene u zrakoplovstvu	53
8.4.2 Primjene u automobilskoј industriji	55
8.4.3 Primjene u brodogradnji	56
8.4.4 Primjene u medicini	57
8.4.5 Primjene u arhitekturi	58
8.4.6 Primjene u industriji sportskih rekvizita	59
9. METALI VISOKOG TALIŠTA W, Ta, Nb, Mo I NJIHOVE LEGURE	60
9.1 Niobij	63
9.2 Molibden	65
9.3 Tantal	66
9.4 Volfram	67
9.5 Renij	68
10. PAMETNI MATERIJALI	70
10.1 Slitine s efektom prisjetljivosti oblika	71
10.2. Feromagnetni materijali	82
10.2.1 Feromagnetna prisjetljivost oblika	84
LITERATURA	86

POPIS OZNAKA:

A , % – istezljivost

af – antiferomagnetno stanje

A_5 , % – istezljivost proporcionalno kratke epruvete

A_f , °C – temperatura završetka stvaranja austenita

A_{min} , % – minimalna istezljivost

A_s , °C – temperatura početka stvaranja austenita

A_9 , % – istezljivost pri nekoj temperaturi

B – bainit

C_k , % – kritični sadržaj legirnog elementa

D , m – promjer

E , MPa – modul elastičnosti (Youngov modul)

E – eutektiod

E_9 , MPa – modul elastičnosti pri nekoj temperaturi

f – feromagnetno stanje

F – ferit

G , MPa – modul smičnosti

H , A/m – jakost magnetnog polja

HV – Vickersova tvrdoća

K_c , MPa·m^{1/2} – kritična vrijednost faktora intenzivnosti naprezanja

K_{IC} , MPa·m^{1/2} – lomna žilavost

KU , J – udarni rad loma (U-utor)

KV , J – udarni rad loma (V-utor)

l , m – duljina pukotine

M_d , °C – najviša temperatura stvaranja martenzita plastičnim oblikovanjem

M_f , °C – temperatura završetka stvaranja martenzita

M_p – popušteni martenzit

M_s , °C – temperatura početka stvaranja martenzita

N – broj ciklusa

p – paramagnetno stanje

R_d , MPa – dinamička izdržljivost

$R_{d/9}$, MPa – dinamička izdržljivost pri nekoj temperaturi
 R_{DVM} , MPa – granica puzanja prema DVM-u
 R_e , MPa – granica razvlačenja (granica tečenja)
 R_m , MPa – vlačna čvrstoća
 R_{ms} , MPa – savojna čvrstoća
 R_{mt} , MPa – tlačna čvrstoća
 $R_{m/t/9}$, MPa – statička izdržljivost
 $R_{m/9}$, MPa – vlačna čvrstoća pri nekoj temperaturi
 R_p , MPa – konvencionalna granica razvlačenja
 R_{pp} , MPa – pseudo-granica razvlačenja
 $R_{p0,2}$, MPa – konvencionalna granica razvlačenja za trajnu deformaciju 0,2 %
 $R_{p0,2/9}$, MPa – konvencionalna granica razvlačenja pri nekoj temperaturi
 $R_{pe/t/9}$, MPa – granica puzanja
 t , s, min, h – vrijeme
 T , K – Kelvinova temperatura
 T_r , K – radna temperatura
 T_t , K – temperatura taljenja
 V , m³ – volumen
 Z , % – suženje (kontrakcija) presjeka
 Z_9 , % – suženje (kontrakcija) presjeka pri nekoj temperaturi

GRČKA SLOVA

α , K⁻¹ – koeficijent toplinske rastezljivosti
 α_M – martenzit
 α_M^- , α_M^+ – usmjereni martenzitni kristali
 α' – titanijev martenzit
 β – austenit
 β_{ss} – prezasićeni austenit
 ε , mm/mm ili % – deformacija, istezanje
 ε_e , mm/mm ili % – elastična deformacija
 ε_p , mm/mm ili % – plastična deformacija
 ε_{pe} , mm/mm ili % – pseudoelastična deformacija
 ε_{pp} , mm/mm ili % – pseudoplastična deformacija

ε_T , mm/mm ili % – toplinska deformacija
 ε_{uk} , mm/mm ili % – ukupna deformacija
 ε_{1W} , mm/mm ili % – deformacija jednosmjernog efekta
 ε_{2W} , mm/mm ili % – deformacija dvosmjernog efekta
 γ , ° – kut smicanja
 γ – austenit
 γ' – intermetalni spoj (Ni_3Al , Ni_3Ti)
 γ'' – intermetalni spoj (Ni_3Nb)
 ϑ , °C – Celziusova temperatura
 ϑ_p , °C – temperatura popuštanja
 ϑ_r , °C – radna temperatura
 λ , $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ – koeficijent toplinske vodljivosti
 λ , % – magnetostriksijska deformacija
 ν – Poissonov faktor
 ρ , kg/m^3 – gustoća
 σ , MPa – naprezanje

OSTALE KRATICE

ASTM (*American Society of Testing and Materials*) – američko društvo za ispitivanje i materijale
 BCC (*Body Centered Cubic*) – prostorno centrirana kubična struktura
 BCT (*Body Centered Tetragonal*) – prostorno centrirana tetragonalna struktura
 ELI (*Extra Low Interstitials*) – mali sadržaj intersticijskih elemenata
 FCC (*Face Centered Cubic*) – plošno centrirana kubična struktura
 FSM (*Ferromagnetic Shape Memory*) – feromagnetna prisjetljivost oblika
 HCP (*Hexagonal Close Packed*) – heksagonska gusto slagana struktura
 NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) – američka svemirska agencija
 NITINOL (*Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory*) – NiTi slitine s prisjećanjem oblika
 SCC (*Stress-Corrosion Cracking*) – napetosna korozija
 SEPO, SMA (*Shape-Memory Alloy*) – slitina s efektom prisjetljivosti oblika
 SSC (*Sulphide Stress Corrosion*) – sulfidna napetosna korozija
 TTT (*Time-Temperature-Transformation*) – dijagram vrijeme-temperatura-transformacija

TEHNIČKA KERAMIKA

AlN – aluminijev nitrid

Al₂O₃ – aluminijev oksid

BC – borov karbid

Cr₇C₃ – kromov karbid

Cr₂₃C₆ – kromov karbid

Cr₂O₃ – kromov oksid

Mo₂C – molibdenov karbid

Mo₆C – molibdenov karbid

Mo₂₃C₆ – molibdenov karbid

MoO₂ – molibdenov oksid

NbC – niobijev karbid

SiC – silicijev karbid

SiO₂ – silicijev oksid

Si₃N₄ – silicijev nitrid

TaC – tantalov karbid

Ta₂O₅ – tantalov oksid

TiC – titanijev karbid

V₄C₃ – vanadijev karbid

ZrC – cirkonijev karbid

WC – volframov karbid

W₂₃C₆ – volframov karbid

1. NISKE, POVIŠENE I VISOKE RADNE TEMPERATURE

Pojedini dijelovi strojeva mogu tijekom uporabe biti izloženi povišenim i visokim radnim temperaturama pa konstrukcijski materijali moraju zadržati mehaničku otpornost pri tim temperaturama.

Kod nekih materijala promjene ponašanja su izraženije nego kod drugih tako da se svakoj skupini može pridružiti karakteristično područje temperatura kod kojih nastupaju izraženije promjene svojstava. Visina granične temperature iznad koje dolazi do bitnije promjene svojstava ovisi o talištu materijala (T_t). Radne se temperature uobičajeno dijele na:

- niske temperature: $T_r < 0,25 \cdot T_t$,
- povišene temperature: $T_r = (0,25-0,4) \cdot T_t$,
- visoke temperature: $T_r > 0,4 \cdot T_t$, (T po Kelvinovoj skali).

Čelici predstavljaju materijale čije je talište relativno visoko u odnosu na npr. aluminij, bakar i njihove legure ili pak polimerne materijale te zbog bolje mehaničke otpornosti pri povišenim temperaturama, imaju prednost u odnosu na te materijale. Kod čelika i Fe-materijala do 180 °C nema bitnije promjene mehaničkih svojstava pa se te temperature smatraju niskim. Radne temperature od 180 °C do 450 °C za čelik su povišene, a one iznad 450 °C su visoke jer pri njima započinje puzanje čelika.

Za ostale važnije metale niske, povišene, visoke i maksimalne radne temperature prikazuje tablica 1.1. Iskustva pokazuju da se zadovoljavajuća mehanička svojstva postižu do temperatura od približno $2/3 \cdot T_t$ premda su u praksi maksimalne radne temperature često znatno niže.

Tablica 1.1 Niske, povišene, visoke i maksimalne radne temperature nekih metala /1/

Vrsta metala	Talište (T_t), °C	Niske temp., °C	Povišene temp., °C	Visoke temp., °C	Potencijalna radna temp. ($2/3 \cdot T_t$), °C
Al	660	< -40	od -40 do +100	> 100	350
Cu	1083	< 66	66-270	> 270	630
Ni	1453	< 160	160-420	> 420	880
Ti	1670	< 212	212-504	> 504	1020
Zr	1852	< 258	258-577	> 577	1150
Cr	1900	< 270	270-596	> 596	1180
Hf	2222	< 351	351-725	> 725	1390
Nb	2468	< 412	412-823	> 823	1550
Mo	2610	< 448	448-880	> 880	1650
Ta	2996	< 544	544-1035	> 1035	1910
W	3410	< 648	648-1200	> 1200	2180

Osim o temperaturi, primjenjivost pojedinih legiranih sustava ovisi još o visini radnog naprezanja i vremenskom trajanju opterećenja (kratkotrajno ili dugotrajno).

Povišene ili visoke temperature vladaju u termoenergetskim postrojenjima, kemijskim i procesnim postrojenjima, u metalurškim pogonima, u nuklearnim električnim centralama, raketama i svemirskim brodovima i sl., pa se od takvih materijala izrađuju:

- dijelovi parnih kotlova;
- dijelovi uređaja za preradbu nafte;
- kolektori pare kotlova i turbina;
- dijelovi parnih i plinskih turbina (osovine, rotor, lopatice);
- cijevi i oplata pregrijača pare;
- toplinski čvrsti vijci i matice;
- dijelovi motora s unutarnjim izgaranjem (posebno velikih brodskih).

Važnost daljnjeg unapređenja materijala za rad pri visokim temperaturama vidi se iz činjenice da je materijal danas jedini ograničavajući faktor daljnjem povišenju temperature i to zbog naprezanja ili preskupe primjene.

Na dijelove strojeva izložene dugotrajnom djelovanju naprezanja pri povišenoj ili visokoj temperaturi djeluje i okoliš koji na temperaturama iznad 600 °C izaziva kemijsku koroziju – oksidaciju. Naravno poželjno je da se čelici opiru tom djelovanju no nažalost još uvijek nije moguće osigurati istovremenu otpornost na puzanje i visokotemperaturnu koroziju.

Zato se danas visokotemperaturni čelici dijele na:

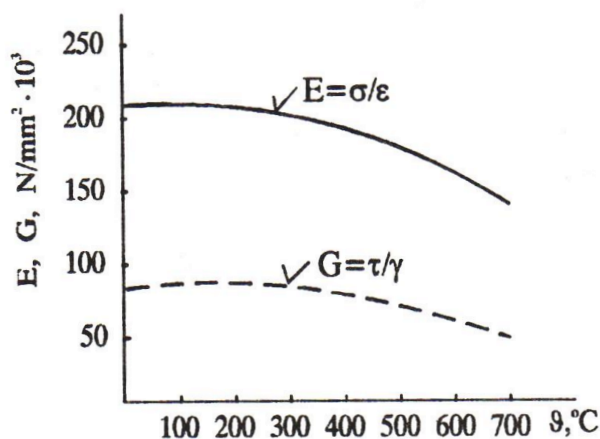
- toplinski otporne - visoke otpornosti na puzanje i općenito mehaničke nosivosti, ali slabe vatrootpornosti;
- vatrootporne - visoko postoje na oksidaciju (ogaranje), ali slabije otpornosti puzanju.

Konstruktor mora odlučiti kojem će zahtjevu dati prednost i temeljem toga izabrati odgovarajući čelik.

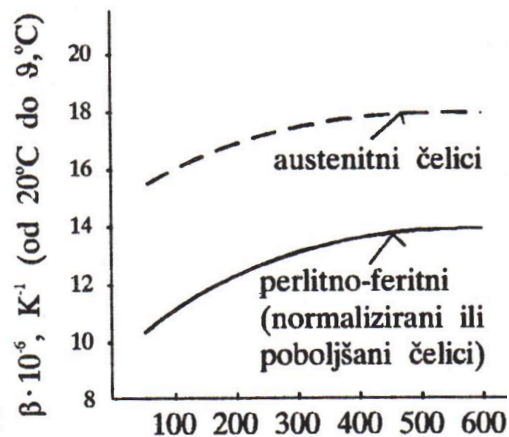
Posebni problem pri izboru optimalnog materijala predstavlja činjenica da neki uređaji moraju biti sposobni raditi bez prekida godinama kao što su primjerice oni u suvremenoj procesnoj industriji, nuklearnim pogonima, svemirskim letjelicama pa materijal mora pridonijeti potpunoj sigurnosti rada. Problemi će biti tim izraženiji što je više radno naprezanje, viša radna temperatura i dulja predviđena trajnost.

2. PROMJENE MEHANIČKIH SVOJSTAVA PORASTOM TEMPERATURE

Povećanjem temperature snižava se modul elastičnosti (E) i modul smičnosti (G), a raste koeficijent toplinskog istezanja (β), slike 2.1 i 2.2.

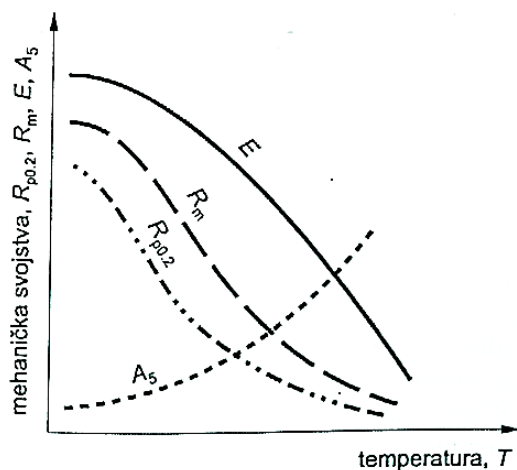


Slika 2.1. Ovisnost modula elastičnosti i modula smičnosti čelika o temperaturi /2/



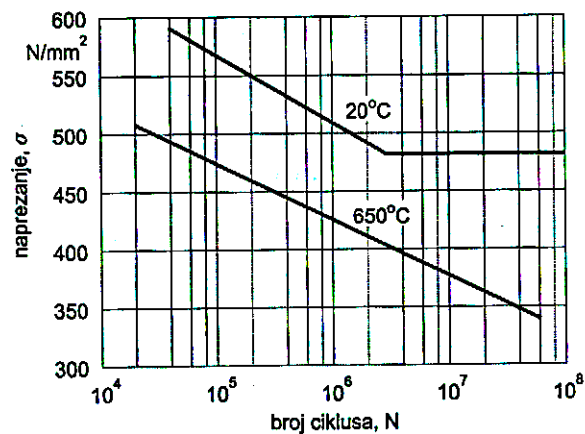
Slika 2.2. Ovisnost koeficijenta toplinskog istezanja čelika o temperaturi /2/

Također se snižava granica razvlačenja i čvrstoća materijala uz istovremeno povećanje istezljivosti, suženja poprečnog presjeka i žilavosti, slika 2.3.



Slika 2.3. Promjena mehaničkih svojstava s povišenjem temperature /3/

Osim toga smanjuje se dinamička izdržljivost ili uopće nije izražena, slika 2.4.



Slika 2.4. Promjena savojne dinamičke izdržljivosti austenitnog čelika povišenjem temperature /3/

Stoga se dijelovi koji rade pri povišenim i visokim radnim temperaturama u području gdje još ne dolazi do puzanja, dimenzioniraju na temelju mehaničkih svojstava utvrđenih pri definiranoj temperaturi koja obično odgovara radnoj. Za proračun se uzimaju sljedeća svojstva:

$R_{m/9}$ – vlačna čvrstoća pri radnoj temperaturi,

$R_{p0,2/9}$ – konvencionalna granica razvlačenja pri radnoj temperaturi,

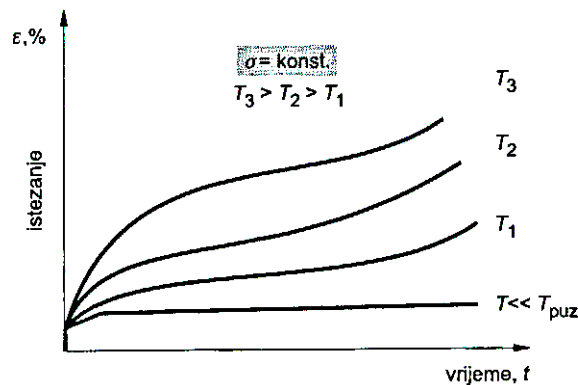
E_9 – modul elastičnosti pri radnoj temperaturi,

A_9 – istezljivost pri radnoj temperaturi,

$R_{d/9}$ – dinamička izdržljivost pri radnoj temperaturi.

3. PUZANJE

Pri povišenim i visokim radnim temperaturama u uvjetima djelovanja konstantnog opterećenja kroz dulji vremenski period može doći do **puzanja** materijala, slika 3.1.



Slika 3.1. Pojava puzanja pri visokim temperaturama /3/

Puzanje je toplinski aktiviran, ireverzibilan proces deformacije materijala koji se javlja pri dugotrajnom djelovanju konstantnog opterećenja na povišenoj ili visokoj temperaturi. Nakon dovoljno dugog vremena opterećivanja dolazi do loma uslijed deformacije materijala. Brzina puzanja tim je veća i vrijeme do loma tim kraće što je viša temperatura i veće naprezanje. Puzanje metala obično nastupa u temperaturnom području iznad $0,3 \cdot T_t$ (T_t u K). U području od $1/3$ do $2/3 \cdot T_t$ brzina puzanja, pri umjerenom naprezanju, ostaje konstantna duže vrijeme.

Za dimenzioniranje dijelova koji rade pri visokim temperaturama gdje nastupa puzanje bitna su sljedeća mehanička svojstva:

- $R_{p\epsilon/t/9}$ - **granica puzanja** pri radnoj temperaturi za definirano vrijeme ispitivanja. To je ono vlačno naprezanje koje nakon određenog trajanja ispitivanja (t) pri zadanoj temperaturi (ϑ) dovodi do određene trajne deformacije epruvete (najčešće 0,5 ili 1 %).

- $R_{m/t/9}$ - **statička izdržljivost** pri radnoj temperaturi za određeno vrijeme djelovanja opterećenja. To je ono vlačno naprezanje koje nakon definiranog vremena djelovanja (t) pri zadanoj temperaturi (ϑ) uzrokuje lom epruvete.

Za dimenzioniranje se, u pravilu, rabe podaci o statičkoj izdržljivosti i granici puzanja za 10000 do 100000 sati ili pak statičkoj izdržljivosti za čak 200000 sati, pri radnoj temperaturi. Osim ovih svojstava određenih dugotrajnim ispitivanjima, otpornost puzanju definira i **granica puzanja prema DVM-u** (*Deutscher Verband für Material prüfung*), R_{DVM} , za definiranu radnu temperaturu. To je ono vlačno naprezanje koje između 25. i 35. sata ispitivanja pri zadanoj

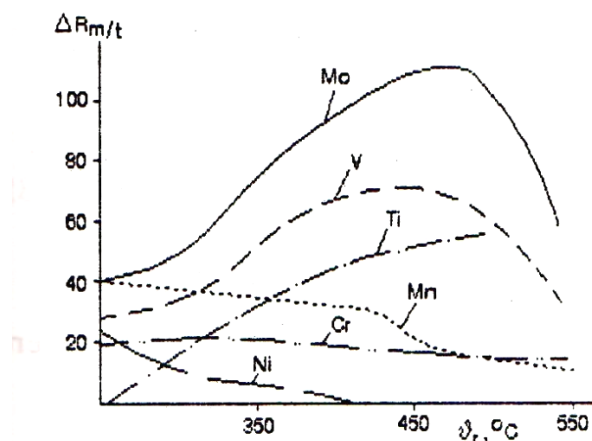
temperaturi izaziva brzinu puzanja od $10 \cdot 10^{-4} \text{ \%}/\text{h}$, a nakon 45. sata djelovanja i rasterećenja trajna deformacija mora biti manja od 0,2 %.

Različite legure pokazuju veću ili manju otpornost puzanju pri nekoj temperaturi i radnom naprezanju što ovisi o:

- temperaturi tališta materijala;
- tipu atomske veze i kristalne rešetke materijala;
- mikrostrukturnom stanju materijala.

Na otpornost prema puzanju može se utjecati izborom legirnog sustava i polaznog mikrostrukturnog stanja. Ključni načini za povećanje otpornosti prema puzanju kod metalnih materijala su:

- izbor legura što viših temperatura rekristalizacije i tališta,
- očvrnuće kristalima mješancima - Čelici trebaju po mogućnosti sadržavati u kristalu mješancu legirne elemente koji koče pokretljivost atoma (npr. Mo i Co),
- legiranje elementima koji tvore toplinski stabilne spojeve u obliku karbida, nitrida, karbonitrida, oksida i intermetalnih faza – očvrnuće precipitacijom i disperzijom faza. Izlučivanjem precipitata tijekom popuštanja ili dozrijevanja ostvaruje se najveći učinak na povećanje otpornosti puzanju. Čelici se legiraju elementima poput Cr, Mo, W, V, Ti koji tvore teško topive stabilne spojeve izlučene u obliku sitno disperziranih čestica koji otežavaju gibanje dislokacija i na taj način otežavaju puzanje, slika 3.2.



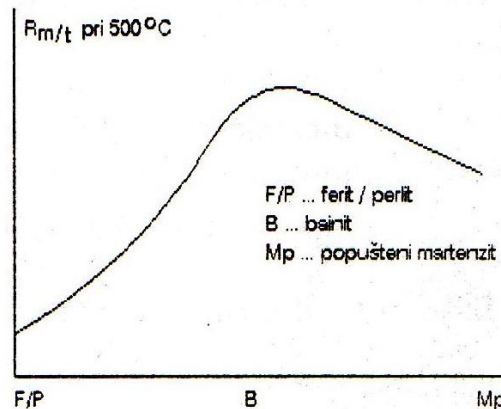
Slika 3.2. Utjecaj legiranja na promjenu statičke izdržljivosti pri različitim radnim temperaturama /2/

- izbor legura s kubičnom plošno centriranom (FCC) rešetkom za koju je pokretljivost atoma znatno manja nego kod prostorno centrirane (BCC) kubične

rešetke – Stoga je austenitna mikrostruktura s gusto složenom FCC rešetkom otpornija puzanju nego feritna s BCC rešetkom.

- uporaba materijala grubozrnate ili čak monokristalne mikrostrukture.

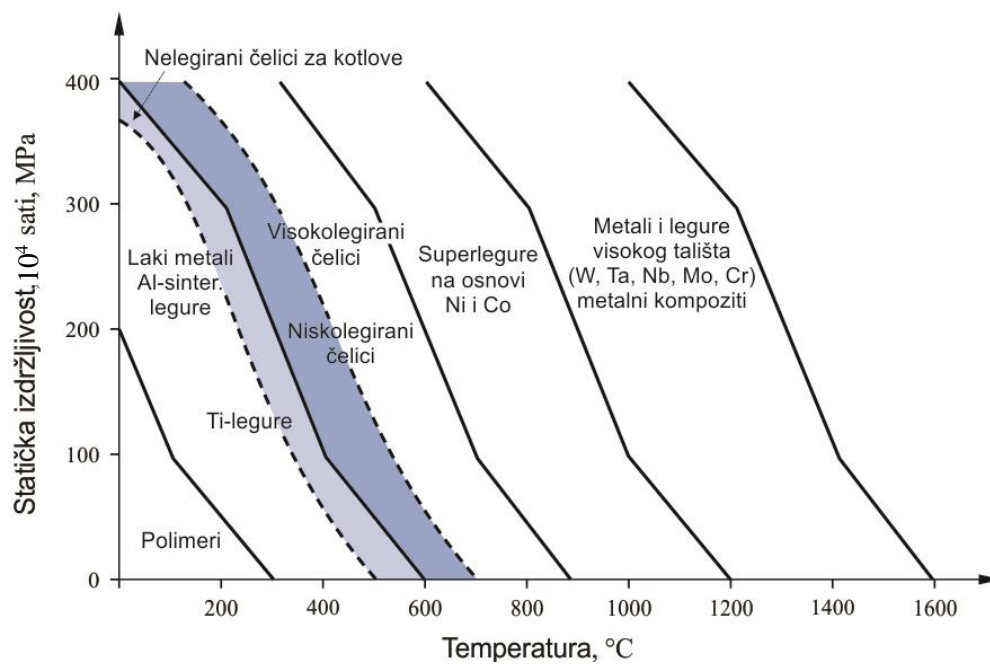
Bainitna struktura daje optimalnu otpornost na puzanje pri temperaturama oko 500 °C, slika 3.3.



Slika 3.3. Utjecaj mikrostrukture na statičku izdržljivost pri 500 °C /2/

Slika 3.4 prikazuje temperaturna područja primjene pojedinih skupina materijala prema vrijednosti statičke izdržljivosti nakon 10000 sati. Metalni materijali općenito izdržavaju veća naprezanja pri višim temperaturama od primjerice nemetalnih materijala kao što su polimeri. To je rezultat visoke temperature tališta i stabilne mikrostrukture koja ostaje nepromjenjena na visokim temperaturama. Dok za metalne materijale porast temperature do 100 °C ne utječe bitno na promjenu mehaničkih svojstava, kod većine polimernih materijala već malo povišenje temperature izaziva znatnije puzanje.

Aluminijeve legure primjenjive su do najviše 150-200 °C. U području viših radnih temperatura rabe se materijali na osnovi titanija od kojih neki izdržavaju temperature do 550 °C (α -legure titanija). Za još više temperature u obzir dolaze neke legure na osnovi nikla odnosno kobalta (superlegure) koje su zbog vrlo dobre otpornosti puzanju, kemijske postojanosti i otpornosti oksidaciji sposobne izdržati temperature do 1000 °C (1100 °C). Osobitu otpornost puzanju pokazuju metali i legure visokog tališta (W, Ta, Nb, Mo, Cr).



Slika 3.4. Ovisnost statičke izdržljivosti o temperaturi /4/

4. PRIMJERI PRIMJENE METALNIH MATERIJALA NA POVIŠENIM I VISOKIM TEMPERATURAMA

4.1 Metalni materijali za radne temperature od 150 °C do 400 °C

- Mg-legure (Mg-rijetke zemlje(RZ), Mg-RZ-Zn-Zr, Mg-Th-Zr i Mg-Al-Zn) - kratkotrajno do 315 °C
- Al - legure (klipovi od AlSi12 u diezelskim motorima pri 200 °C do 250 °C),
- Al bronce - zadovoljavajuća mehanička svojstva i izvrsna otpornost na koroziju i oksidaciju do 400 °C
- Nelegirani i niskougljični Mn-čelici primjenjuju se od 250 °C do 425 °C, za duga trajanja (>20 godina) niskolegirani Mo- ili Mo-Cr- čelici
- Za niskotlačne lijevane dijelove parnih turbina rabe se vrste nodularnog lijeva veće čvrstoće
- Za disk i rotorske lopatice kompresora plinskih turbina uglavnom se rabi 12 %Cr - martenzitni čelik ili alternativno Ti-legure

4.2 Metalni materijali za radne temperature od 400 °C do 600 °C

- Najjeftiniji niskolegirani Mo-, Mo-Cr- ili Mo-Cr-V-čelici rabe se za dugotrajni rad do 500 °C, a za kraće izloženosti do 550 °C, uglavnom za dijelove termoenergetskih postrojenja – cijevi ložišta, kotlovske obloge, cijevi pregrijača pare, skupljači pare, kućišta i rotor turbine, vijci, matice, prirubnice, lopatice parnih turbina
- Mo-Cr- ili Mo-Cr-V-čelici s višim % Cr od prethodne skupine primjenjuju se za dijelove kemijskih postrojenja gdje se uz visoku temperaturu (>500 °C) i tlak razvija vodik

4.3 Metalni materijali za radne temperature od 600 °C do 650 °C

- Za niža naprezanja i niže radne temperature rabe se feritni, a za viša naprezanja i temperature austenitni Cr-Ni-čelici uz dodatak W, V, Mo, Ti, Nb i N
- Feritni visokolegirani čelici su jeftiniji od austenitnih, ali su osjetljivi na pojavu krhkosti pri duljem držanju na 350 °C do 520 °C ili nakon sporog hlađenja s oko 500 °C i krhkosti zbog pojave σ -faze nakon duljeg držanja pri 520 °C do 850 °C. Imaju nižu otpornost na puzanje.
- Prednost feritnih čelika prema austenitnim je bolja zavarljivost i viša otpornost na oksidaciju, te postojanost na plinove koji sadrže sumpor.

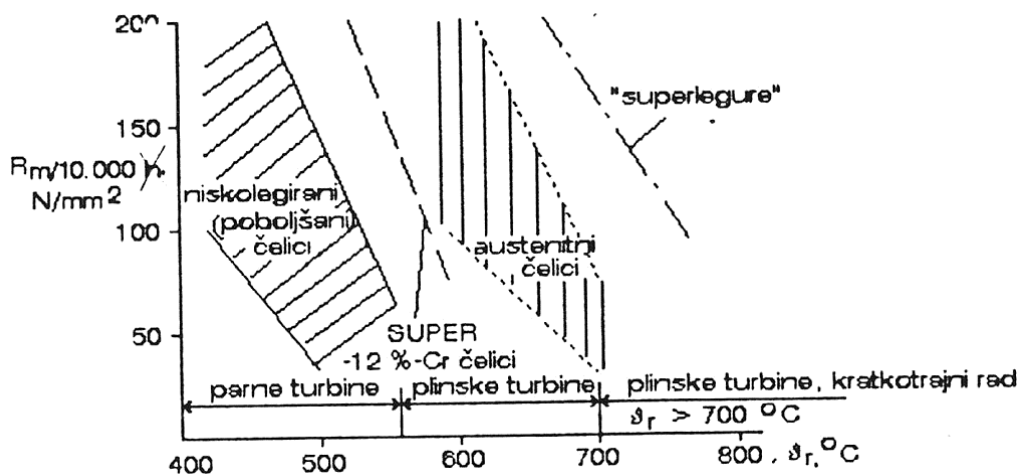
4.4 Metalni materijali za radne temperature od 650 °C do 1000 °C

- Monofazni austenitni čelici - gornja granica uporabe austenitnih toplinski otpornih čelika je oko 750 °C. Najviše se primjenjuju za dijelove u kemijskim i procesnim postrojenjima.
- Superlegure na osnovi Ni, Co odnosno Fe-Ni, - služe za izradu dijelova zrakoplovnih plinskih turbina i brodskih turbina (turbinske lopatice), uređaja u energanama i postrojenja za preradu nafte i plina
- U slučaju kada je prioritarna samo vatrootpornost, do 800 °C mogu se koristiti i feritni vatrootporni čelici

4.5 Metalni materijali za radne temperature iznad 1000 °C

- Metali visokog tališta W, Ta, Nb, Mo i njihove legure – primjenjuju se do 1500 °C. Iznad 425 °C do 500 °C (ovisno o tipu legure) nužno je postojanje zaštitnog sloja na osnovnom materijalu (zbog opasnosti od oksidacije)
- Intermetalni spojevi

Primjer izbora materijala za turbinu dan je slikom 4.1:



Slika 4.1. Smjernice primjene metala u gradnji turbina /2/

5. VRSTE ČELIKA MEHANIČKI OTPORNIH PRI POVIŠENIM TEMPERATURAMA

S obzirom na temperaturno područje primjene razlikuju se četiri osnovne podskupine čelika:

- ugljični (nelegirani) čelici (za rad pri povišenim temperaturama, $\vartheta_r < 450$ °C),
- niskolegirani čelici (za rad pri visokim temperaturama, $\vartheta_r < 550$ °C),
- visokolegirani martenzitni čelici (za rad pri visokim temperaturama, $\vartheta_r < 600$ °C),
- visokolegirani austenitni čelici (za rad pri visokim temperaturama, $\vartheta_r < 750$ °C).

5.1 Ugljični (nelegirani) čelici

Kao primjer čelika iz ove skupine mogu se uzeti čelici za kotlovske limove. Oni se razlikuju od općih konstrukcijskih čelika jer se na njima postavljaju posebni zahtjevi:

- dovoljna čvrstoća pri povišenim temperaturama radi djelovanja tlaka,
- zadovoljavajuća duktilnost (žilavost) kako bi se plastičnom deformacijom razgradila lokalna koncentracija naprezanja ili moguća preopterećenja,
- otpornost na dozrijevanje radi toga što čelik može biti hladno očvrstnut tijekom oblikovanja deformiranjem,
- umjerena korozijska otpornost prema vodi, vodenoj pari i lužinama,
- otpornost na interkristalnu koroziju,
- vrlo dobra zavarljivost.

Radi se o čelicima zajamčenog kemijskog sastava i zajamčenih mehaničkih svojstava, tablica 5.1.

Tablica 5.1. Nelegirani čelici za kotlovske limove /5/

Oznaka čelika EN	stara HRN	Kemijski sastav, % ¹⁾		R_m , N/mm ²	$R_{p0,2}$ min, N/mm ² pri °C			R_{DVM} , N/mm ² pri °C		
		C maks	Mn min		20	200	400	400	450	475
P235GH	Č1202	0,16	0,40	350...450	210	160	100	90	50	(30)
P265GH	Č1204	0,20	0,50	410...500	240	180	120	100	60	(40)
	Č1206	0,22	0,55	440...530	260	210	140	120	80	(50)

Za ove čelike propisano je sljedeće:

- sastav: niski %C (< 0,2 %) radi zavarljivosti, > 0,40 (0,55) %Mn radi postojanosti na dozrijevanje, > 0,02 %Al radi dezoksidacije taljevine, < 0,30 %Cr,
- vlačna čvrstoća (R_m) pri sobnoj temperaturi,
- konvencionalna granica razvlačenja ($R_{p0,2}$) pri sobnoj i povišenim temperaturama do 400 °C,

- granica puzanja (R_{DVM}) pri temperaturama od 400 °C do 475 °C,
- istezljivost $A_{min} = 9810/R_m$ %,
- udarni rad loma $KU = 58$ J nakon dozrijevanja pri 250 °C/1...2 sata,
- statička izdržljivost: pri $\vartheta = 400$ °C: $R_{m/100000/400} = 130$ N/mm²;
pri $\vartheta = 450$ °C: $R_{m/100000/450} = 70$ N/mm²;
pri $\vartheta = 500$ °C: $R_{m/100000/500} = 30$ N/mm².

Uočljivo je da se za radne temperature do 400 °C za proračun uzima granica razvlačenja, a iznad ove temperature mjerodavna je granica puzanja prema DVM-u.

Kotlovski čelik se primjenjuje za izradu oplata parnih kotlova te za cijevi i spremnike većih promjera izložene okolišnoj temperaturi.

5.2 Niskolegirani Mo- ili Mo-Cr-čelici

Pri dugotrajnoj izloženosti temperaturama višim od 450 °C u nelegiranim kotlovskim čelicima dolazi do rekristalizacije matrice i koagulacije cementita. Kod niskolegiranih čelika za povišene temperature te se pojave sprečavaju legiranjem karbidotvorcima Mo, Cr i V koji stvaraju kvalitetnije karbide (Cr_7C_3 , Mo_2C , V_4C_3) koji koče gibanje dislokacija i usporavaju puzanje, povećavaju prokaljivost i otpornost na popuštanje, dok Mo dodatno povisuje temperaturu rekristalizacije i sprečava pojavu krhkosti popuštanja. Temperaturno područje primjene je do 550 °C jer pri višim temperaturama Mo_2C karbidi postepeno prelaze u Mo_6C te koaguliraju, a metalna matrica osiromašuje na Mo što snižava rekristalizacijsku temperaturu.

Radi dobre zavarljivosti ovi čelici sadrže mali maseni udio ugljika (< 0,25 %C).

Tablica 5.2. Niskolegirani toplinski čvrsti čelici za rad
pri radnim temperaturama nižim od 550 °C /2/

Oznaka čelika		Sastav "ostalo", maseni %	Mehanička svojstva										
EN	stara HRN		R_m , N/mm ² , pri 20°C	$R_{p0.2}$, N/mm ² , pri °C				$R_{p1/10000}$, N/mm ² , pri °C				A_5 , %, min.	KV, J, min.
				20	200	400	500	450	500	530	580		
C35E	Č1431	-	500...650	280	216	147	-	59	25	-	-	21	-
15Mo3	Č7100		440...570	260	255	177	147	216	147	85		23	48
13CrMo4-4	Č7400		440...590	290	275	206	177		186	78		22	48
22CrMo4-4	Č7431		640...790	490		343		255	172	74		18	41
10CrMoV8-10	Č7401		440...590	260	245	206	186		157	83	47	20	55
24CrMoV5-5	Č7432	0,1V	690...830	540	412	304	235	324	206	98		17	57

Primjena niskolegiranih toplinski postojanih čelika (tablica 5.2) je vrlo raširena u termoenergetskim postrojenjima:

- dijelovi parnih kotlova (oplate, kotlovske cijevi, cijevi pregrijača, kolektori pare),
- veliki otkovci,

- vijci, matice, svornjaci, prirubnice.

Ovi čelici su feritno-perlitne mikrostrukture ako su normalizirani, ili bainitne ako su poboljšani.

5.3 Visokolegirani martenzitetni super 12%Cr čelici

Skupina čelika nastala razvojem martenzitetnog nehrđajućeg čelika X20Cr13 koji je postojan za rad na temperaturama do 400 °C dok duljim radom na višim temperaturama postaje krhak. Da bi se povećala mehanička otpornost pri visokim temperaturama te istovremeno zadržala visoka postojanost na opću koroziju čelici sadrže oko 1 %Mo i do 12 %Cr, tablica 5.3. Sadržaj Cr ispod 12 % u čvrstoj otopini ukazuje na nepotpunu korozijsku postojanost.

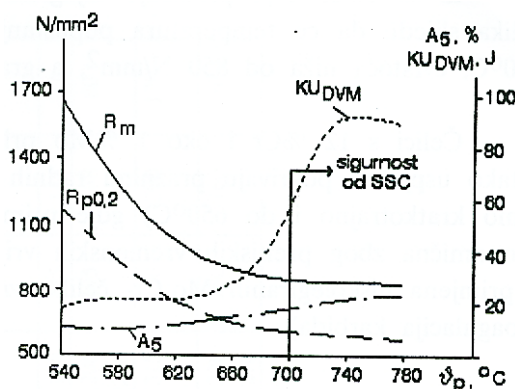
Tablica 5.3. Super 12 %Cr toplinski visokopostojani čelici /3/

Oznaka čelika prema EN	Sastav "ostalo", maseni %	Popušteno ϑ_p , °C	Mehanička svojstva pri 20 °C				Kratkotrajno vlačno ispitivanje				Dugotrajni vlačno ispitivanje		
			R_m , N/mm ²	$R_{p0.2}$, N/mm ² , min.	A_5 , %, min.	KV (ISO-V) J, min.	$R_{p0.2}$, N/mm ² , pri ϑ °C				$R_{p1/10^4}$, N/mm ² , pri ϑ °C		
							200	400	500	600	500	550	600
X19CrMo12-1	-	700...750	700...800	500	16	40	432	353	264	108	245	140	60
X11CrMoV12-1	2,5Ni; 0,3V; 0,035 N	560...620	930...1130	785	14	48	700	600	500	300	200	85	35
X20CrMoV12-1	0,3V	680...750	700...850	500	16	40	432	353	264	108	245	145	77
X22CrMoV12-1	0,3V	720...750 /680...720	800...950 /900...1050	600 700	14 11	27 20	530 603	423 485	344 392	206 250	295	168	80
X19CrMoVNb11-1	0,2V; 0,08N; 0,35Nb	550...700	900...1050	780	10	20	700	580	470	315	360	200	12
X20CrMoWV12-1	0,3V; 0,5W	700...750	800... 950 950...1100	600 750	14 10	27 20	530 650	423 530	377 430	206 270	260	160	60

Svi čelici gašeni su s 1020 °C u ulju

Ovi čelici se primjenjuju za dugotrajni rad pri temperaturama do 600 °C uz blago korozijsko djelovanje okolnog medija.

Toplinska obrada ove skupine čelika sastoji se od kaljenja i visokotemperaturnog popuštanja (poboljšavanje).



Slika 5.1. Dijagram popuštanja čelika X20CrMoV12-1 /2/

Gašenjem čelika s temperatura 1020 °C do 1080 °C dobiva se martenzitna mikrostruktura s manje od 5 % ferita koja se popušta pri 550 °C do 750 °C (slika 5.1) radi izlučivanja sljedećih faza:

- specijalnih karbida popuštanja (Mo_2C , V_4C_3 , Cr_7C_3), ali i
- intermetalnih faza (Fe_2Mo , $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ i eventualno FeCr).

Radi se o procesima istovremenog popuštanja kaljenog čelika i dozrijevanja precipitacijski očvrstljive legure.

Disperzija karbida i precipitata intermetalnih spojeva otežava gibanje (penjanje) dislokacija što uz otapanje Cr i Mo u martenzitu, koji povišuju temperaturu rekristalizacije, doprinosi povišenju otpornosti puzanju.

Dugotrajno izlaganje temperaturama iznad 620 °C uzrokuje umnožavanje i koagulaciju karbida i intermetalnih spojeva čime se dodatno snižava udio Cr u martenzitnoj matrici i time smanjuje korozijska postojanost, ali i manje učinkovito koči gibanje dislokacija što pogoduje puzanju.

Zahvaljujući prisustvu specijalnih karbida Mo, V i Cr ovi su čelici otporni na djelovanje vodika i na sulfidnu napetosnu koroziju (SSC), ako su popušteni na tvrdoću ≤ 24 HRC što se postiže popuštanjem pri 700 °C.

Primjeri primjene ovih čelika su:

- turbinske lopatice parnih turbina,
- rotor parnih turbina,
- brodski propeleri,
- kućišta turbina,
- dijelovi izloženi visokim temperaturama u okolišu morske vode, pare, slabih organskih kiselina,
- cijevi pregrijača pare,
- dijelovi uređaja u industriji papira, umjetnih vlakana, celuloze, nafte i plina itd.

5.4 Visokolegirani austenitni Cr-Ni čelici

Iako je čvrstoća austenitnih čelika pri 20 °C niža od martenzitnih čelika, ona porastom temperature sporo pada tako da su ovi čelici primjereni za rad na visokim temperaturama. Visokolegirani austenitni Cr-Ni mogu se dugotrajno primjenjivati pri temperaturama do 750 °C zahvaljujući visokoj temperaturi rekristalizacije (iznad 900 °C, pa čak i 1000 °C) i zadovoljavajućoj mehaničkoj otpornosti kao rezultat:

- kubične plošno centrirane (FCC) kristalne strukture; Budući da je koeficijent difuzije kod FCC rešetke oko 100 puta manji u odnosu na BCC rešetku austenitni čelici su vrlo pogodni za eksploataciju na visokim temperaturama,
- dodatnog legiranja s Mo, W, V, Ti i Nb koji omogućuju izlučivanje karbida i precipitiranje toplinski postojanih intermetalnih faza koje dodatno povišuju mehaničku otpornost.

Većina se austenitnih čelika primjenjuje u rastopno žarenom i gašenom (ne kaljenom!) stanju (skupina I), neki se nakon homogenizacije podvrgavaju dozrijevanju na temperaturama 50 °C višim od radnih (skupina II) i na taj način precipitacijski očvršćuju, te imaju višu granicu razvlačenja u odnosu na one rastopno žarene i gašene (tablica 5.4). Precipitiraju uglavnom intermetalni spojevi:

- FeCr, FeMo, Fe₂Mo, Co₂Ti, Fe₂(Ni,Nb), Ni₃Ti, Ni₃Al, (Fe,Co)₃₄Cr₁₂Mo₄ itd.
- te u manjoj mjeri i karbidi ovisno o sadržaju C u čeliku.

Višestruko visokolegirani čelici (X50CoCrNi20-20-20, X5NiCrTi26-15, X6NiCrMoTi28-15) dozrijevanjem postižu vrlo visoku čvrstoću.

Uz to neki austenitni čelici prikladni su za očvršnuće kombinacijom postupaka toplo/hladnog valjanja i dozrijevanja (skupina III).

Tablica 5.4. Austenitni toplinski visokopostojani čelici
za rad pri temperaturama nižim od 750 °C /2/

Skupina čelika	Oznaka čelika prema EN	Sastav "ostalo", maseni %	Toplinska obrada				Mehanička svojstva pri 20 °C				R _{p0.2} , N/mm ² pri °C			R _{p1/10000} , N/mm ² pri °C				
			rastvorno žarenje i gašenje °C/sred.*	žarenje za smanjenje zaostalih naprezanja °C	toplo-hladno valjanje do °C	dozrijevanje «starenje» °C/t, h	R _m , N/mm ²	R _{p0.2} , N/mm ² min.	A ₅ , %, min	KU _{DVM} , J/min	400	600	700	550	650	700	750	800
I	X6CrNi18-11	-	1020...1060/z,v	850...930	-	-	490...690	185	45	85	98	78	69	180	80	49	(34)	-
	X8CrNiMoNb16-16	1,3Mo; 1 Nb	1035...1065/z,v	850...930	-	-	530...690	215	35	85	147	132	-	324	226	137	83	54
	(G)X8CrNiMoVNB16-13	1,3Mo; 0,7V; 1Nb; 0,1N	1120...1150/zv	850...930	-	-	540...740	255	30	69	167	147	-	353	157	88	-	-
II	X40CrNiCoNb13-13	10Co; 2Mo; 2,6W; 3Nb	1150...1200/z,u	-	-	750...850/24	640...830	345	16	34	245	196	-	-	186	127	78	49
	X40CoCrNi20-20-20	4Mo; 4W; 4Nb	1150...1220/z,u	-	-	750...800/25...10	780...980	390	20	27	314	245	206	294	216	147	98	64
III	X12CrNiWTi16-13	2,8W; 4Nb	1110...1130/z,v	-	850...930	750...800/5...1	640...750	450	30	80	420	400	300	335	216	157	103	64
	X8CrNiMoBNb16-16	1,8Mo; 0,08B; 1Nb	1120...1150/z,v	-	850...930	750...800/5...1	650...850	500	16	48	353	255	-	445	245	145	-	-
IV	X50CoCrNi20-20-20	4Mo; 4W; 4Nb	1180...1220/v	850...930	-	745...775/16	min. 980	540	10	27	539	500	412	290	175	118	93	74
	X5NiCrTi26-15	1,3Mo; 0,3V; 2,1Ti	885...915/z,v	850...930	-	700...735/16	930...1180	635	12	27	520	451	314	451	304	206	118	54
	X6NiCrMoTi28-15	1,75Mo; 2,1Ti	885...915/z,v	710...730	-	710...730	900...1150	600	15	27	520	450	310	450	300	205	120	50

Uz visoku otpornost na puzanje austenitni čelici imaju i vrlo dobru kemijsku postojanost odnosno vatrootpornost.

Primjeri primjene austenitnih toplinski visokopostojanih čelika:

- dijelovi parnih i plinskih turbina: lopatice, prirubnice, ventili, sapnice, svornjaci,
- komore izgaranja,
- plamenici,
- dijelovi uređaja reaktorske tehnike,
- dijelovi u kemijskoj i petrokemijskoj industriji,
- pogonski sustavi mlaznih motora i raketa.

6. VATROOTPORNİ ČELICI

Pri temperaturama višim od 550 °C u okolišu vrućeg zraka, vodene pare, agresivnih plinova, plamena i sl. dolazi kod čelika do kemijske (plinske) korozije izazvane intenzivnom oksidacijom.

Kod nelegiranih čelika stvaraju se na površini slojevi željeznih oksida FeO, Fe₃O₄ i Fe₂O₃. Ovi oksidi nisu dovoljno kompaktni da bi spriječili daljnju difuziju kisika i porast debljine sloja te s vremenom dolazi do pucanja površinskog sloja uslijed tlačnih naprezanja. Na sloju ispod iznova se stvaraju kemijski produkti i nakon nekog vremena i ovaj sloj otpada. Ovo višestruko raslojavanje očituje se kao ljuštenje materijala.

Da bi se to spriječilo čelik se legira s elementima koji imaju veći afinitet prema kisiku nego Fe kao što su Cr, Si i Al. Njihovi oksidi: Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ ili pak MoO₂ su dovoljno kompaktni i štite čelik od stvaranja tzv. ogorine u obliku ljuski. Vatrootpornim se smatraju oni čelici koji pokazuju malu (ili nikakvu) reakciju stvaranja ogorine u struji plinova pri temperaturama iznad 600 °C. Na vatrootpornost najpovoljnije djeluje legiranje kromom.

Za potpunu vatrootpornost gubitak mase ne smije biti veći od 1 g/m²h (pri definiranoj temperaturi) ili najviše 2 g/m²h (pri 50 °C višoj temperaturi) tijekom 120 sati izloženosti struji plinova koji sadrže kisik.

Od vatrootpornih čelika često se traži, osim visoke otpornosti na oksidaciju, dovoljna mehanička otpornost pri visokim temperaturama (dovoljna granica razvlačenja i dovoljna otpornost puzanju). Kod nekih čelika ova svojstva nisu jednako povoljna pa izbor materijala ovisi o uvjetima rada i svojstvima koja moraju biti dominantna.

Vatrootporni čelici ne smiju imati mikrostrukturne pretvorbe koje bi dovele do promjene volumena, pa su oni zato **feritne** ili **austenitne** mikrostrukture. Feritni čelici su legirani s Cr, Si i Al, a austenitni još s Ni i Ti.

Austenitni čelici su otporniji prema puzanju, ali i znatno skuplji od feritnih, te su namijenjeni primjenama pri višim naprezanjima i u slučaju djelovanja plinova s mnogo dušika, ali malo kisika. Feritni čelici imaju nižu otpornost na puzanje, skloni su pogrubljenju zrna nakon zavarivanja ili dugotrajne izloženosti visokim temperaturama što uzrokuje krhkost, ali su otporniji na plinove koji sadrže sumpor pa je to glavni razlog što se oni još uopće primjenjuju.

U tablici 6.1 navedena su mehanička svojstva nekih vrsta vatrootpornih čelika.

Tablica 6.1. Vatrootporni čelici /3/

Oznaka čelika EN (stara HRN)	Sastav, "ostalo", maseni %	Struktura	Žarenje, °C/sred.*	Mehanička svojstva pri 20°C			$R_{p1/10000}$, N/mm ² pri ϑ °C						Vatrootpornost na zraku do °C
				R_m , N/mm ²	$R_{p0.2}$, N/mm ² min.	A_5 , %, min.	500	600	700	800	900	1000	
X10NiCrAlTi32-20 (Č4974)	0,75 Al	F	750...800/z,v	420...620	220	20	50	17,5	4,7	2,1	1,0	-	800
X10CrSi13	2,2 Si		750...800/z	540...690	345	15	60	21	5,5	2,2	0,8	-	950
X10CrAl18 (Č4973)	1 Al		800...850/z	490...640	295	12	60	21	5,5	2,2	0,8	0,4	1050
X10CrAl24 (Č4970)	1,5 Al		800...850/z,v	520...720	280	10	50	17,5	4,7	2,1	1,0	0,4	1150
X15CrNiSi25-20 (Č4578)	2 Si	A	1050...1100/v,z	550...800	230	30		105	37	12	5,7	1,8	1150
X15CrNiSi20-12 (Č4577)	1,7 Si		1050...1100/z,v	550...750	230	30		80	25	10	4	1,8	1100
X12NiCrSi36-16 (Č4579)	1,5 Si		1050...1100/z,v	550...800	230	30		80	35	15	5	1,8	1100
X10NiCrAlTi32-20	0,35 Al, 0,4 Ti		1050...1100/v	540...740	245	40		85	35	15	5	2	1150

* z – zrak, v – voda; F – ferit, A – austenit

Karakteristični primjeri primjene vatrootpornih čelika su:

- dijelovi ložišta generatora pare koji su u dodiru s vatrom i vrućim plinovima (cijevi, rešetke ložišta),
- dijelovi metalurških peći (armature peći, žarne komore, lonci za žarenje),
- rešetke i košare za šaržiranje dijelova u pećima za toplinsku obradu itd.

7. SUPERLEGURE

Iznad 750 °C čelici više ne mogu izdržati dugotrajnu eksploataciju zbog intenzivnog puzanja, pa je daljnji napredak ostvaren razvojem višekomponentnih sustava na osnovi:

Ni , Co, odnosno Fe+Ni

s visokim udjelima **Cr**, te s manjim udjelima visokotaljivih **Mo**, **W** te **Ti** i **Al** poznatih kao superlegure.

Toplinski otporne legure nikla, željeza-nikla odnosno kobalta primjenjive su za najviše radne temperature, do 1100 °C, pa i više. Neke superlegure sposobne su izdržati temperature koje prelaze 85 % njihove temperature tališta.

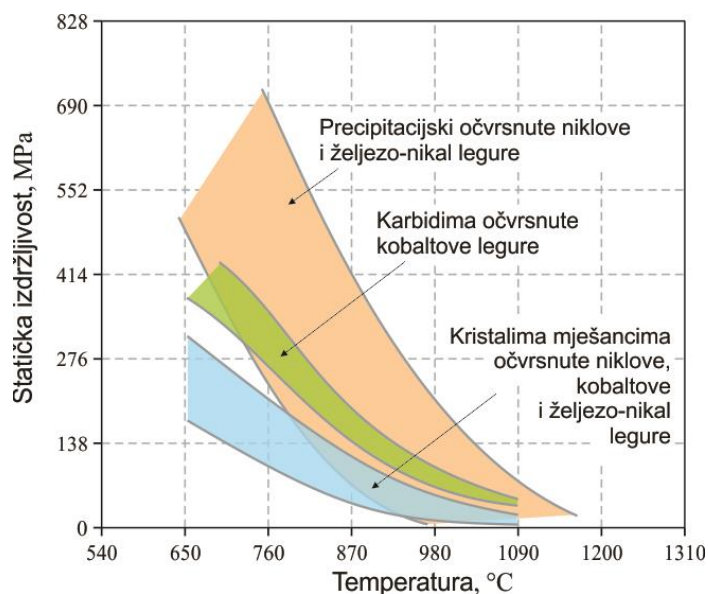
7.1 Svojstva superlegura

Od superlegura se zahtijeva kombinacija visoke čvrstoće, dobre otpornosti na umor i puzanje te dobre korozijske postojanosti. Posebno se zahtijeva toplinska stabilnost pri visokim temperaturama bez bitne promjene svojstava tijekom eksploatacije. Visoka mehanička otpornost (visoka čvrstoća i otpornost puzanju) ove skupine legura posljedica je:

- Kubične plošno centrirane (FCC) kristalne strukture u području povišenih i visokih temperatura. Fe i Co su polimorfni materijali koji imaju FCC kristalnu rešetku samo na visokim temperaturama, dok Ni ima FCC strukturu na temperaturama od apsolutne nule pa sve do tališta. Zato superlegure pokazuju brojne prednosti FCC kristalne građe. Kubičnu plošno centriranu rešetku općenito karakterizira oko 100 puta manji koeficijent difuzije nego kubičnu prostorno centriranu (BCC) rešetku. Time je pokretljivost atoma u ovim strukturama značajno manja što bitno otežava gibanje dislokacija i sprečava puzanje materijala.
- Otpornosti puzanju svakako pridonosi visoko talište ove skupine legura. Temperatura tališta osnovnih metala (Fe, Ni i Co) iznosi:
 - Ni – 1453 °C,
 - Co – 1495 °C,
 - Fe – 1536 °C.
- Treći čimbenik koji utječe na visoku čvrstoću i otpornost puzanja je mikrostruktura materijala koja je dodatno očvršnuta kako bi superlegure mogle izdržati visoke radne temperature. Neke superlegure očvršćuju precipitacijskim mehanizmom, dok druge očvršćuju otapanjem legiranih elemenata u kristalima mješancima matrice (očvršnuće

legiranjem). Ova dva mehanizma očvršnuća vrlo su djelotvorna na porast čvrstoće u području povišenih i visokih temperatura. Većina superlegura, izuzevši neke na bazi kobalta, očvršćuje precipitacijskim mehanizmom – izlučivanjem precipitata intermetalnih spojeva i/ili karbida koji znatno povišuju čvrstoću i otpornost na puzanje.

Slika 7.1 prikazuje usporedbu statičke izdržljivosti ($R_{m/100}$) za različito očvrsnute skupine superlegura.



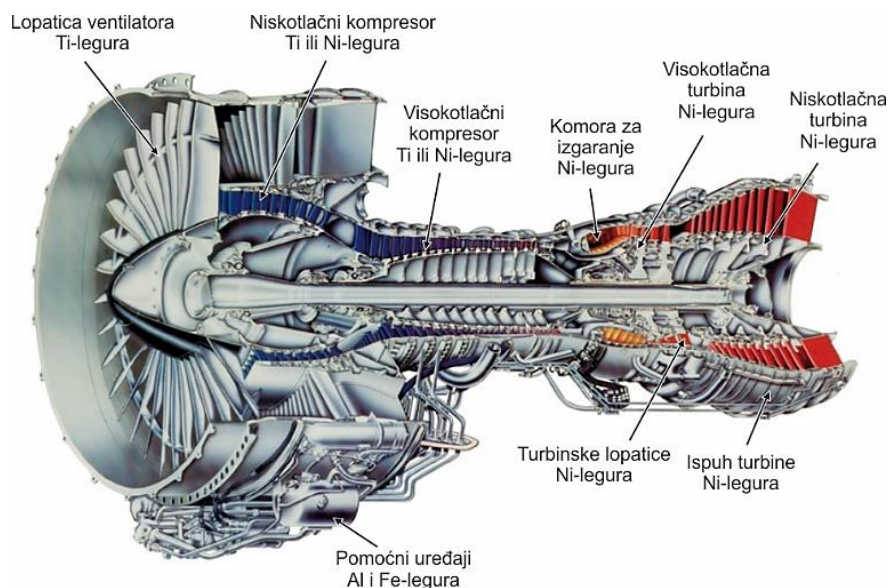
Slika 7.1. Statička izdržljivost $R_{m/100}$ superlegura /6/

Puzanje superlegura značajnije nastupa tek iznad $0,7 \cdot T_t$ (T_t – talište u K).

Ove legure su postojane na visokotemperaturnu oksidaciju, dobre su otpornosti na umor i korozijski postojane. Krutost superlegura podjednaka je čeliku ($E_{Ni} = 210$ GPa; $E_{Co} = 209$ GPa), ali su to ujedno i legure visoke gustoće oko 8900 kg/m^3 , što je znatno više nego za aluminijske i titanijske legure, pa i čelik.

Visoka cijena ove skupine legura posljedica je visoke cijene legiranih dodataka i složenog procesa proizvodnje da bi se načinio materijal visoke čvrstoće i otpornosti puzanju pri povišenim i visokim temperaturama.

Zahvaljujući otpornosti na visokotemperaturnu oksidaciju i visokoj mehaničkoj otpornosti i pri visokim temperaturama superlegure su prvenstveno namijenjene za toplinski najopterećenije uređaje kao što su primjerice lopatice i komora za izgaranje turbomlaznih motora, gdje superlegure čine preko 50 % mase, slika 7.2.



Slika 7.2. Primjena superlegura u mlaznom motoru /6/

Legure nikla općenito se koriste u primjenama koje razvijaju najviše radne temperature.

7.2 Metalurške karakteristike

Komercijalne superlegure složenog su kemijskog sastava tako da sadrže brojne legirne elemente, tablica 7.1.

Tablica 7.1. Legirni elementi u superlegurama /7/

Element	Sadržaj, maseni %	
	Fe-Ni- i Ni-superlegure	Co-superlegure
Cr	5...25	19...30
Mo, W	<12	<11
Al	<6	<4.5
Ti	<6	<4
Co	<20	Osnova
Ni	Osnova	<22
Nb	<5	<4
Ta	<12	<9
Re	<6	<2

Značaj legirnih dodataka predočava tablica 7.2.

Tablica 7.2. Uloga legirnih elemenata u superlegurama /8/

Legirni dodaci	Očvršnuće kristalima mješancima	Precipitatori	Karbidotvorci	Očvršnuće granicama zrna	Oksidotvorci
Krom	X		X		X
Aluminij		X			X
Titanij		X	X		
Molibden	X		X		
Volfram	X		X		
Bor				X	
Cirkonij				X	
Ugljik				X	
Niobij		X	X		
Hafnij			X	X	
Tantal		X	X	X	

Aluminij i titanij važni su za precipitacijsko očvršnuće jer omogućuju formiranje γ' **precipitata** u postupku rastopnog žarenja i dozrijevanja. U niklovim legurama γ' faza je tipično oblika Ni_3Al ili Ni_3Ti i to je najvažniji precipitat u ovim i većini Fe-Ni legurama. γ' precipitat je koherentan s γ matricom i izvanredno toplinski stabilan. Koherencija između γ' i γ ostaje sačuvana sve do visokih temperatura što omogućava uz vrlo malu brzinu pogrubljanja γ' faze primjenu predozrijevanih legura sve do $0,7 \cdot T_t$ (T_t - talište u K).

Sljedeći važan precipitator je niobij koji formira γ'' **precipitate** (Ni_3Nb) u nekim legurama željeza i nikla.

Očvršnuće kristalima mješancima osiguravaju Cr, Mo, W te u novije vrijeme renij koji se dobro otapaju u čvrstoj otopini. Renij također usporava pogrubljanje γ' precipitata.

Krom, osim što se otapa u austenitnoj matrici, važan je oksidotvorac koji zajedno s aluminijem osigurava otpornost na koroziju i oksidaciju. Sadržaj Cr u superlegurama uobičajeno se kreće između 5 i 30 %.

Mali dodaci bora, cirkonija i hafnija očvršćuju granice zrna i time poboljšavaju mehaničku otpornost niklovih i Fe-Ni legura.

Ostali elementi kao što su Cr, Ti, Mo, W, Nb, Hf i Ta dodaju se s isključivom namjenom stvaranja karbida. Karbidi se izlučuju unutar zrna i/ili na njegovim granicama. To je posebno važno kod visokotemperaturnih primjena kada su svojstva granica zrna isto toliko bitna kao i djelovanje γ' precipitata unutar zrna. Karbidi u superlegurama općenito imaju tri funkcije:

1. karbidi po granicama zrna očvršćuju granice sprečavajući ili usporavajući klizanja uzduž zrna,
2. karbidi unutar zrna povećavaju njegovu čvrstoću što je osobito važno kod Co legura koje nisu očvrstljive γ' precipitatima,
3. karbidi mogu spriječiti određene elemente da formiraju nestabilne faze tijekom eksploatacije.

Superlegure se koriste u lijevanom, i gnječenom stanju (valjane, ekstrudirane, kovane) te oblikovane postupcima metalurgije praha. Legure za gnječenje su općenito homogenije i sitnozrnate mikrostrukture čime posjeduju izvrsna vlačna svojstva i visoku dinamičku izdržljivost. Legure za lijevanje su segregirane, grubozrnate mikrostrukture koju karakterizira veća statička izdržljivost i time bolja otpornost puzanju. Postupkom lijevanja usmjerenim skrućivanjem i lijevanjem monokristala moguće je dodatno poboljšati otpornost na puzanje. Neke superlegure toliko su visokolegirane da se ne mogu prerađivati gnječenjem već se nužno moraju lijevati ili oblikovati postupcima metalurgije praha, PM (engl. *Powder Metallurgy*). Metalurgija praha često se koristi kod legura s visokim udjelima γ' faze (*René 95*, *Inconel 100*), koje se ne mogu oblikovati klasičnim postupcima lijevanja i kovanja jer su sklone pucanju.

7.3 Komercijalne superlegure

Danas postoji velik broj superlegura, a samo manji dio legura za gnječenje naveden je u tablici 7.3. Superlegure su podijeljene na one koje očvršćuju kristalima mješancima odnosno precipitacijom. Legure očvrstnute otapanjem legiranih elemenata u čvrstoj otopini u stvarnosti očvršćuju kristalima mješancima, ali i djelovanjem karbida. Precipitacijski očvrstljive legure očvršćuju kombiniranim djelovanjem precipitata intermetalnih faza i karbida uz također otapanje legiranih elemenata u čvrstoj otopini.

Kobaltove legure nisu precipitacijski očvrstljive jer kod njih nije moguća precipitacija intermetalnih faza kao kod niklovih i Fe-Ni superlegura.

Superlegure na osnovi željeza i nikla većinom su dostupne u gnječenom stanju, dok kobaltove i niklove superlegure mogu biti gnječene i lijevane.

Komercijalno najvažnija superlegura je ***Inconel 718***, koja čini 45 % svih legura za gnječenje. Iako ona sadrži više Ni nego Fe, tradicionalno pripada skupni Fe-Ni superlegura.

Legure za lijevanje navedene u tablici 7.4 općenito su složenijeg kemijskog sastava nego legure za gnječenje prikazane tablicom 7.3.

Tablica 7.3. Sastav odabranih superlegura za gnječenje /9/

Naziv legure	Sadržaj, maseni %										
	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	Fe	C	Ostali
Superlegure na osnovi nikla											
Očvrsnute kristalima mješancima											
<i>Hasteloy X</i>	22,0	49,0	<1,5	9,0	0,6	-	-	2,0	15,8	0,15	-
<i>Inconel 625</i>	21,5	61,0	-	9,0	-	3,6	-	0,2	2,5	0,05	-
<i>Nimonic 75</i>	19,5	75,0	-	-	-	-	0,4	0,15	2,5	0,12	<0,25 Cu
Očvrsnute precipitatima											
<i>Astroloy</i>	15,0	56,5	15,0	5,25	-	-	3,5	4,4	<0,3	0,06	0,03 B; 0,06 Zr
<i>Inconel 100</i>	10,0	60,0	15,0	3,0	-	-	4,7	5,5	<0,6	0,15	1,0 V; 0,06 Zr; 0,015 B
<i>Inconel 706</i>	16,0	41,5	-	-	-	-	1,75	0,2	37,5	<0,08	2,9 (Nb+Ta); <0,15 Cu
<i>Nimonic 95</i>	19,5	53,5	18,0	-	-	-	2,9	2,0	<5,0	<0,15	+B; +Zr
<i>René 95</i>	14,0	61,0	8,0	3,5	3,5	3,5	2,5	3,5	<0,3	0,16	0,01 B; 0,5 Zr
<i>Waspaloy</i>	19,5	57,0	13,5	4,3	-	-	3,0	1,4	<2,0	0,07	0,006 B; 0,09 Zr
Superlegure na osnovi željeza i nikla											
Očvrsnute kristalima mješancima											
19-9 DL	19,0	9,0	-	1,25	1,25	0,4	0,3	-	66,8	0,30	1,10 Mn; 0,60 Si
<i>Haynes 556</i>	22,0	21,0	20,0	3,0	2,5	0,1	0,1	0,3	29,0	0,10	0,50 Ta; 0,02 La; 0,002 Zr
<i>Incoloy 802</i>	21,0	32,5	-	-	-	-	-	0,58	44,8	0,36	-
Očvrsnute precipitatima											
A-286	15,0	26,0	-	1,25	-	-	2,0	0,2	55,2	0,04	0,005 B; 0,3 V
<i>Inconel 718</i>	19,0	52,5	-	3,0	-	5,1	0,91	0,5	18,5	<0,08	<0,15 Cu
<i>Incoloy 903</i>	<0,1	38,0	15,0	0,1	-	3,0	1,4	0,7	41,0	0,04	-
Superlegure na osnovi kobalta											
Očvrsnute kristalima mješancima											
<i>Haynes 25</i>	20,0	10,0	50,0	-	15,0	-	-	-	3,0	0,10	1,5 Mn
<i>Haynes 188</i>	22,0	22,0	37,0	-	14,5	-	-	-	<3,0	0,10	0,90 La
MP35-N	20,0	35,0	35,0	10,0	-	-	-	-	-	-	-

Tablica 7.4. Sastav odabranih superlegura za lijevanje /9/

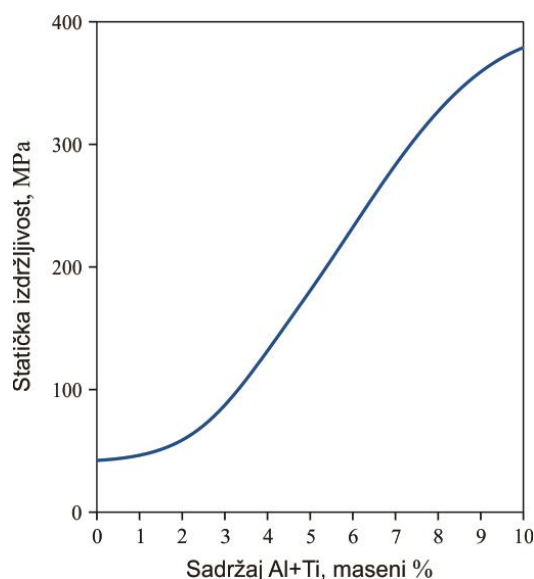
Naziv legure	Sadržaj, maseni %												
	C	Ni	Cr	Co	Mo	Fe	Al	B	Ti	Ta	W	Zr	Ostali
Superlegure na osnovi nikla													
<i>Inconel 713C</i>	0,12	74,0	12,5	-	4,2	-	6,0	0,012	0,8	1,75	-	0,1	0,9 Nb
<i>Inconel 738</i>	0,17	61,5	16,0	8,5	1,75	-	3,4	0,01	3,4	-	2,6	0,1	2 Nb
MAR-M-247	0,15	59,0	8,25	10,0	0,7	0,5	5,5	0,015	1,0	3,0	10,0	0,05	1,5 Hf
<i>René 41</i>	0,09	55,0	19,0	11,0	10,0	-	1,5	0,01	3,1	-	-	-	-
<i>René 80</i>	0,17	60,0	14,0	9,5	4,0	-	3,0	0,015	5,0	-	4,0	0,03	-
<i>René 80 Hf</i>	0,08	60,0	14,0	9,5	4,0	-	3,0	0,015	4,8	-	4,0	0,02	0,75 Hf
<i>René N4</i>	0,06	62,0	9,8	7,5	1,5	-	4,2	0,004	3,5	4,8	6,0	-	0,5 Nb; 0,15 Hf
<i>Udimet 700</i>	0,10	53,5	15,0	18,5	5,25	-	4,25	0,03	3,5	-	-	-	-
Superlegura na osnovi željeza i nikla													
<i>Inconel 718</i>	0,04	53,0	19,0	-	3,0	18,0	0,5	-	0,9	-	-	-	0,1 Cu; 5 Nb
Superlegure na osnovi kobalta													
<i>AirResist 215</i>	0,35	0,5	19,0	63,0	-	0,5	4,3	-	-	7,5	4,5	0,1	0,1 Y
FSX-414	0,25	10,0	29,0	52,5	-	1,0	-	0,010	-	-	7,5	-	-
<i>Haynes 25</i>	0,10	10,0	20,0	54,0	-	1,0	-	-	-	-	15,0	-	-
MAR-M 918	0,05	20,0	20,0	52,0	-	-	-	-	0,2	7,5	-	0,5	-
X-40	0,50	10,0	22,0	57,5	-	1,5	-	-	-	-	7,5	-	0,5 Mn; 0,5 Si

7.3.1 Superlegure na osnovi nikla

Niklove legure su ponajprije razvijene zbog njihove otpornosti na koroziju i mehaničke otpornosti pri visokim temperaturama. Kako se vremenom povećavala potražnja za materijalima koji izdržavaju sve više radne temperature, došlo je do razvoja grupe materijala pod imenom superlegure. Premda se ove legure uglavnom namjenjene primjenama pri visokim temperaturama, one se mogu rabiti i na niskim temperaturama jer zadržavaju visoku čvrstoću i dobru žilavost zahvaljujući kubičnoj plošno centriranoj FCC kristalnoj strukturi.

Legure nikla pripadaju skupini najsloženijih superlegura koje se rabe za toplinski izrazito opterećene dijelove. One mogu očvrsnuti kristalima mješancima kada je riječ o nižim radnim temperaturama ili precipitacijom intermetalnih faza kada se radi o visokotemperaturnim primjenama. Legure na osnovi nikla sadrže minimalno 50 %Ni i odlikuje ih visoka stabilnost FCC austenitne (γ) matrice. Mnoge Ni superlegure sadrže 10-20 %Cr, ukupno < 8 %Al + Ti, 5-15 %Co i male količine B, Zr, Hf i C. Drugi česti legirni dodaci su Mo (do 12 %), Nb (<5 %), Ta (<12 %), W (<12 %) i Re (<6 %). Krom i aluminij važni su za osiguranje oksidacijske otpornosti jer formiraju površinske okside sastava Cr_2O_3 i Al_2O_3 . Krom se također dodaje radi očvrsnuća kristalima mješancima (otapa se u austenitnoj matrici), a bitan je i za stvaranje kromovih karbida sastava Cr_{23}C_6 . Aluminij i titanij važni su precipitatori koji omogućuju izlučivanje γ' precipitata dok niobij pospješuje formiranje γ'' precipitata. Dodaci bora i cirkonija očvršćuju granice zrna i otežavaju klizanja uzduž granica i na taj način povećavaju otpornost puzanju. Molibden i tantal imaju ulogu karbidotvoraca.

Najvažniji precipitat u Ni superlegurama koje sadrže Ti i Al je γ' faza koja se izlučuje u austenitnoj γ niklovoj matrici. Primjeri legura očvrsnutih γ' precipitatima su legura za gnječenje *Waspaloy* i legure za lijevanje *René 80* i *Inconel 713C*. Čvrstoća i statička izdržljivost ($R_{m/100/870}$) ovih legura rastu s povećanjem sadržaja Al i Ti koji pospješuju izlučivanje γ' faze, slika 7.3.



Slika 7.3. Utjecaj zbirnog sadržaja aluminija i titanija na statičku izdržljivost Ni-superlegura /6/

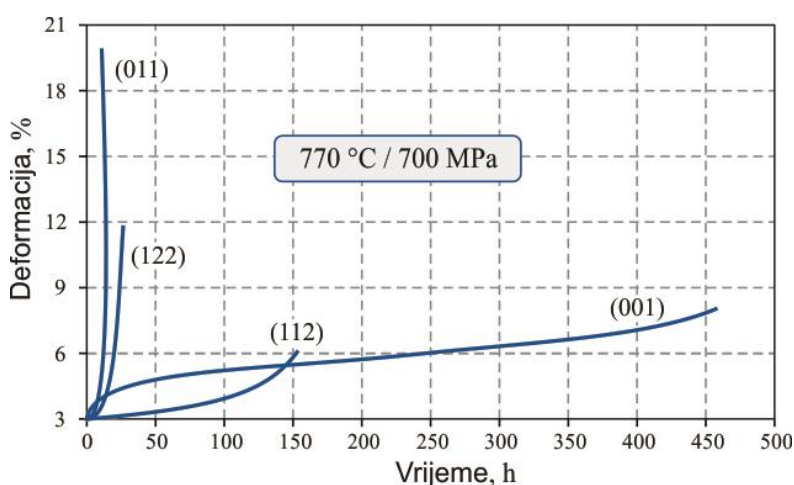
Niklove superlegure koje sadrže Nb, pretežno očvršćuju γ'' precipitatima, a ako uz Nb sadrže Ti i/ili Al, očvršćuju kombiniranim djelovanjem γ'' i γ' precipitata kao u slučaju *Inconela* 706. Neke niklove superlegure (*Hasteloy* X i *Inconel* 625) uglavnom očvršćuju kristalima mješancima i zato su namijenjene primjenama pri nižim radnim temperaturama, osobito u korozivnoj sredini.

Niklove superlegure trajno se mogu opteretiti do 1100 °C. Međutim, sposobne su kratkotrajno izdržati i više temperature, do 1400 °C, tako da se primjenjuju za toplinski i mehanički izrazito opterećene dijelove kao što je turbina zrakoplovnog motora.



Slika 7.4. Lopatica visokotlačne turbine mlaznog motora /9/

Lopatica turbine, prikazana na slici 7.4, predstavlja tipičan primjer uspješnosti primjene niklove superlegure koja mora biti otporna na puzanje i pojavu mehaničkog i toplinskog umora uslijed čestih oscilacija naprezanja pri radnoj temperaturi kao i čestih temperaturnih skokova. Povoljno je da lopatica bude grubozrnate mikrostrukture ili još bolje monokristalne da bi se poboljšala otpornost puzanju. Dodatno se otpornost puzanju monokristalnih lopatica može poboljšati usmjeravanjem kristalne rešetke tako da najveća vlačna naprezanja djeluju u smjeru najviše otpornosti rešetke. Kako orijentacija monokristala niklove superlegure (9 %Cr, 10 %Co, 2 %Ti, 5 %Al, 12,5 %W, 0,05 %Zr, 0,015 %B, 0,15 %C, ostalo Ni) utječe na otpornost puzanju, ilustrira dijagram na slici 7.5.



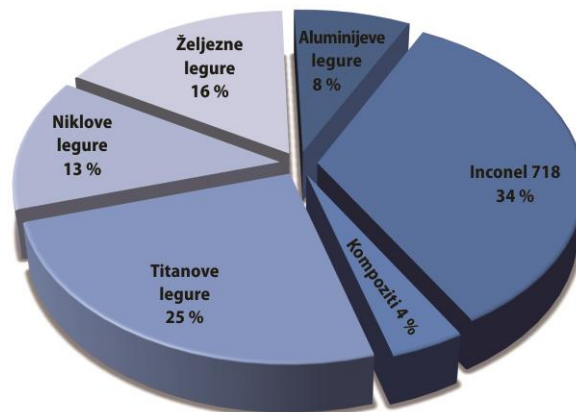
Slika 7.5. Dijagrami puzanja Ni-superlegure za različite smjerove naprezanja monokristalne lopatice /10/

Najbolja otpornost puzanju postiže se u smjeru kristalne ravnine (001), a najslabija za smjer (011). Korištenjem takve anizotropije može se značajno povećati trajnost turbinskih lopatica.

7.3.2 Superlegure na osnovi željeza i nikla

Superlegure na osnovi željeza i nikla izvorno su razvijene iz austenitnih nehrđajućih čelika i sadrže minimalno 25 %Ni radi stabilizacije kubične plošno centrirane FCC austenitne matrice. U većini legura sadržaj Ni je između 25 i 45 % uz udio Fe 15-60 %. Dodatak kroma u količini 15-28 % služi za osiguranje oksidacijske otpornosti pri povišenim temperaturama, dok Mo u količini 1-6 % očvršćuje čvrstu otopinu otapanjem u kristalima mješancima. Ti, Al i Nb su važni legirni elementi koji osiguravaju precipitacijsko otvrdnjavanje izlučivanjem γ' i γ'' precipitata. U ovim superlegurama najčešći precipitat je γ' faza. Superlegure koje sadrže Nb,

poput *Inconela* 718, pretežno očvršćuju γ'' precipitatima (Ni_3Nb). *Inconel* 718 je najviše korištena superlegura. Njezin komercijalni značaj najbolje predočava slika 7.6 koja prikazuje raspodjelu materijala na primjeru GE (*General Electric*) motora CF6 gdje je ovaj *Inconel* zastupljen s 34 % mase.



Slika 7.6. Raspodjela materijala u GE CF6 motoru /11/

Tablica 7.5 sadrži osnovne podatke o mehaničkim svojstvima ovog *Inconela*.

Tablica 7.5. Sastav i mehanička svojstva *Inconela* 718 /8/

Sastav, maseni %	R_m , MPa	$R_{p0,2}$, MPa pri temp. °C					A , %
		20	500	600	700	800	
52-54 Ni, 17-20 Cr, 17-20 Fe, 2,5-3,5 Mo, 0,4-0,7 Al, 0,7-1,2 Ti, 4,8-5,5 Nb, 0,03-0,08 C	1240	1035	950	900	810	630	12

7.3.3 Superlegure na osnovi kobalta

Kobalt se javlja u dvjema alotropskim modifikacijama. On ima gusto slagano heksagonsku (HCP) rešetku na temperaturi ispod 417 °C (α modifikacija) koja se pri višim temperaturama transformira u kubičnu plošno centriranu (FCC) strukturu postojanu sve do tališta 1495 °C (β modifikacija).

Skupina Co-superlegura, po sastavu je mnogo jednostavnija od Ni-superlegura. Kobaltove superlegure sadrže 30-65 %Co, 15-30 %Cr, <35 %Ni, <20 %Fe i 0,1-1,0 %C. Ostali legirni elementi kao W, Mo, Ti, Nb, Ta, Zr i B dodaju se s isključivom namjenom stvaranja karbida. Visok sadržaj Cr osigurava antikorozivnost i očvršćuje leguru otapanjem u kristalima mješancima i stvaranjem kromovih karbida. Dodatak Ni u ovim legurama ima dvostruko

djelovanje: on očvršćuje kristale mješance i stabilizira kubičnu plošno centriranu strukturu pri nižim temperaturama. Nažalost, kobaltove superlegure **nisu sklone precipitacijskom očvršćivanju izlučivanjem intermetalnih faza** pa one **očvršćuju kombiniranim djelovanjem kristala mješanaca i karbida** što djelomično ograničava njihovu primjenu. Ovisno o sastavu izlučuju se karbidi oblika TiC, NbC, TaC, WC, ZrC, BC, ili neki od karbida kao što su Cr₂₃C₆ te rjeđe W₂₃C₆ i Mo₂₃C₆.

Toplinski otporne superlegure kobalta **postojane su do 1000 °C** i koriste se za slične namjene kao i toplinski otporne Ni-superlegure. Co-superlegure nisu podesne za mehanički izrazito opterećene dijelove jer im je čvrstoća pri visokim temperaturama niža nego za Ni-superlegure. Stoga se rabe za statički opterećene (nerotirajuće) dijelove dugotrajno izložene manjim naprezanjima. Kobaltove superlegure, jednako kao i one niklove, ne preporučuje se upotrebljavati iznad gornje granične temperature zbog otapanja intermetalnih faza i karbida u čvrstoj otopini ili njihove koagulacije čime padaju vrijednosti čvrstoće.

Primjeri važnijih Co superlegura su legure za gnječenje *Haynes 25* i *Haynes 188* te legura za lijevanje X-40. U tablici 7.6 navedena su važnija mehanička svojstva legure *Haynes 25*, namijenjene izradi mlaznih motora i legure *Stellite 6B* koja se koristi za navarivanje dijelova otpornih na abrazijsko trošenje.

Tablica 7.6. Sastav i mehanička svojstva superlegura *Haynes 25* i *Stellite 6B* /12/

Naziv legure	Sastav maseni %	$R_{p0,2}$, MPa	R_m , MPa	A , %
Haynes 25	54 Co, 20 Cr, 15 W, 10 Ni, 1 Fe, 0,1 C	450	930	60
Stellite 6B	61,5 Co, 30 Cr, 4,5 W, 1 Ni, 1 Fe, 1 C	710	1220	4

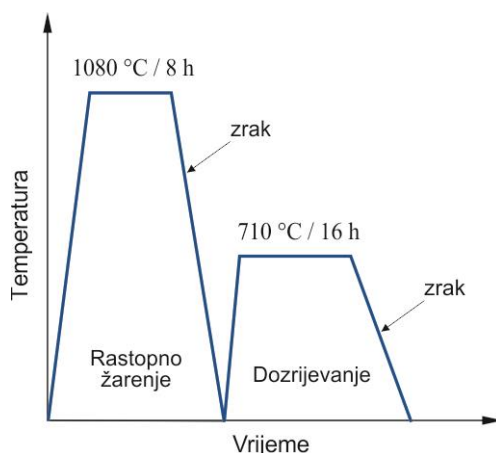
7.4 Toplinska obrada superlegura

Postupci toplinske obrade superlegura uključuju žarenje i precipitacijsko očvršćivanje. Žarenje se provodi radi rekristalizacije, mekšanja materijala kod hladnog ili toplog oblikovanja, za smanjenje zaostalih naprezanja nakon zavarivanja te za homogenizaciju lijevanih ingota. Žariti se mogu i gotovi dijelovi radi postizanja sitnozrnate mikrostrukture u primjenama koje zahtijevaju čvrstoću i dinamičku izdržljivost. Obrade precipitacijskim otvrdnjavanjem koje

povisuju čvrstoću provode se rastopnim žarenjem i dozrijevanjem koje može biti stupnjevito radi optimiranja svojstava.

7.4.1 Toplinska obrada precipitacijski očvrstljivih niklovih superlegura

Precipitacijski očvrstljive niklove superlegure za gnječenje obrađuju se rastopnim žarenjem, gašenjem i dozrijevanjem da bi postigle tražena svojstva. Slika 7.7 prikazuje postupak precipitacijskog očvršćivanja jedne Ni superlegure NiCr20TiAl (20 %Cr, 2,4 %Ti, 1,4 %Al, ostalo Ni).



Slika 7.7. Postupak precipitacijskog očvršnuća NiCr20TiAl superlegure /9/

Temperature rastopnog žarenja niklovih superlegura većinom su između 980 °C i 1230 °C, a u slučaju nekih monokristalnih legura sežu i do 1315 °C. Više temperature rastopnog žarenja proizvode grubozrnatu mikrostrukturu otpornu na puzanje, dok niže temperature rezultiraju sitnozrnatom mikrostrukturom veće vlačne čvrstoće i veće dinamičke izdržljivosti. Brzim hlađenjem na zraku, ulju ili vodi rastopno žarena (prezasićena) otopina ostaje sačuvana sve do sobne temperature.

U postupku dozrijevanja legura očvršćuje izlučivanjem precipitata jedne ili više faza (γ' ili γ''). Ova se obrada provodi u području temperatura 620 °C do 1040 °C u vremenu 4 h do 32 h. Više temperature dozrijevanja osiguravaju velike γ' precipitate, poželjne u primjenama koje zahtijevaju otpornost na puzanje, dok niže temperature daju sitnije γ' precipitate za primjene u kojima je odlučujuća čvrstoća i otpornost umoru.

U tablici 7.7 sažeti su parametri toplinske obrade i postizive vrijednosti mehaničkih svojstava precipitacijski očvrstljivih legura NiCr20TiAl i NiCr20Co18Ti.

Tablica 7.7. Parametri toplinske obrade i mehanička svojstva
superlegura *Nimonic 80A* i *Nimonic 90* /7/

Oznaka legure	Sastav ostalo %	Precipitacija		Rm min. MPa	A min. %	KU DVM min. J	Maksimalna temperatura primjene
		Rastopno žarenje	Dozrijevanje				
NiCr20TiAl Böhler <i>Nimonic</i> 80A	2,5 Ti 1,5 Al maks. 3 Fe	1080 °C / zrak	710 °C / 16 h	1130	20	55	900 °C
NiCr20Co18Ti Böhler <i>Nimonic</i> 90	2,5 Ti 1,5 Al maks. 5 Fe	1080 °C / zrak	710 °C / 16 h	1250	25	55	1000 °C

7.4.2 Toplinska obrada precipitacijski očvrstljivih Fe-Ni superlegura

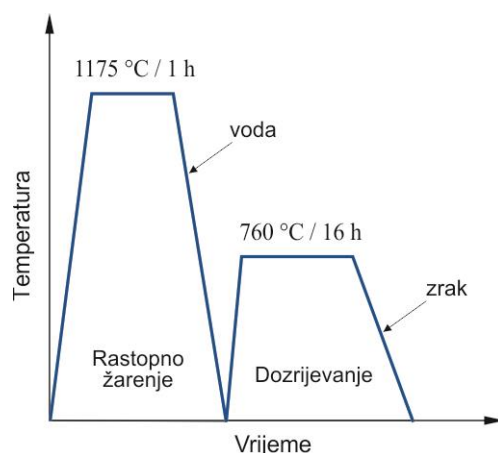
Premda neke Fe-Ni legure za gnječenje mogu očvrstnuti γ' precipitatima, *Inconel* 718 koji je najzastupljenija superlegura za gnječenje očvršćuje γ'' precipitatima (Ni_3Nb). Za primjene koje zahtijevaju dobru kombinaciju vlačne čvrstoće, dinamičke i statičke izdržljivosti, *Inconel* 718 toplinski se obrađuje na sljedeći način:

- rastopno žarenje pri 925 °C do 1010 °C u trajanju 1 do 2 h uz ohlađivanje na zraku,
- dozrijevanje na 720 °C / 8 h, ohlađivanje u peći do 620 °C,
- dozrijevanje na 620 °C / 18 h, ohlađivanje na zraku.

Niže temperature rastopnog žarenja općenito rezultiraju boljom čvrstoćom, dok više temperature povećavaju statičku izdržljivost i otpornost puzanju.

7.4.3 Toplinska obrada kobaltovih superlegura

Kobaltove superlegure koje očvršćuju kombiniranim djelovanjem kristala mješanaca i karbida toplinski se mogu obraditi rastopnim žarenjem i dozrijevanjem, kao primjerice legura CoCr20Ni20W, slika 7.8. Rastopnim žarenjem pri 1175 °C otapaju se intermetalni spojevi i karbidi i prelaze u čvrstu otopinu. Nakon gašenja u vodi i dodatnog zagrijavanja na 760 °C izlučuju se sitni karbidi koji usporavaju gibanje dislokacija i otežavaju klizanje granica zrna.



Slika 7.8. Postupak precipitacijskog očvršnuća CoCr20Ni20W superlegure /9/

Vrijednosti mehaničkih svojstava rastopno žarenih i dozrijevanih legura CoCr20Ni20W i CoCr20W15Ni prikazane su tablicom 7.8.

Tablica 7.8. Parametri toplinske obrade i mehanička svojstva
superlegura *Haynes 25* i *Vaccutherm 8–13 H* /7/

Oznaka legure	Sastav ostalo %	Precipitacija		R _m min. MPa	A min. %	KU DVM min. J	Maksimalna temperatura primjene
		Rastopno žarenje	Dozrijevanje				
CoCr20W15Ni Zapp <i>Haynes 25</i> Böhler <i>Turbotherm</i> 20Co50 <i>Hastelloy</i>	10 Ni maks. 3 Fe	1230 °C / voda	-	930	60	35	950 °C
CoCr20Ni20W Zapp <i>Vaccutherm</i> 8–13 H	4 Mo 4 W maks. 5 Fe 4 Nb	1175 °C / voda	760 °C / 16 h	1000	25	20	900 °C

Neke kobaltove superlegure, poput *Haynes 25* nije potrebno dozrijevati jer dostatno očvršćuju legiranjem. Ove legure je dovoljno rastopno žariti pri oko 1230 °C radi otapanja karbida i intermetalnih spojeva i potom gasiti da bi se prezasićena otopina sačuvala sve do sobne temperature.

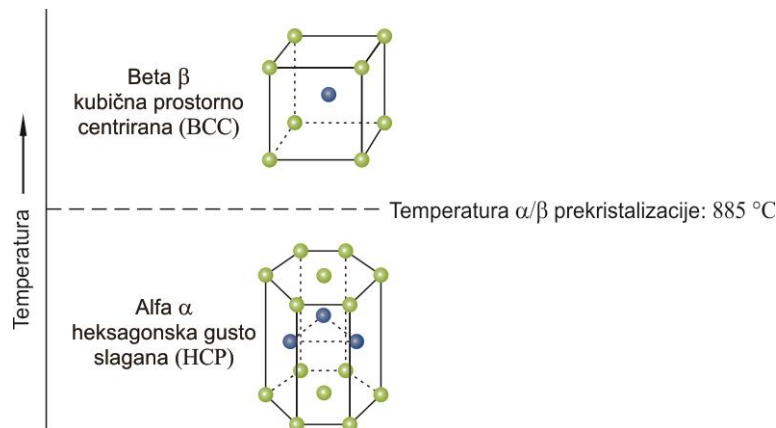
Primjeri primjene superlegura: plinske turbine u zrakoplovima, brodske turbine, turbine željezničkih lokomotiva, energetske uređaji, petrokemijska industrija (krekiranje nafte).

8. TITANIJ I NJEGOVE LEGURE

Titanijs (Ti) i njegove legure sve su zatupljeniji metalni materijali koji svoju primjenu mogu zahvaliti nizu odličnih svojstava. To su materijali koji se prvenstveno rabe i primjenama gdje do izražaja dolaze njihove jedinstvene karakteristike, a to su prije svega visokočvrste strukture i primjene koje zahtijevaju otpornost na koroziju /13/.

8.1 Svojstva titanija i njegovih legura

Titanijs je polimorfan metal koji posjeduje alotropske modifikacije kristalne rešetke. Na sobnoj temperaturi ima heksagonalnu gusto slaganu (HCP) rešetku, α -titanijs, koja na temperaturi 885 °C prelazi u kubičnu prostorno centriranu (BCC) rešetku, β -titanijs, koju zadržava do tališta, slika 8.1.

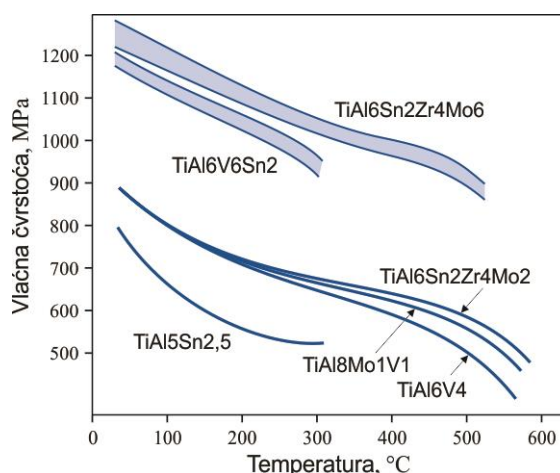


Slika 8.1. Kristalne strukture čistog titanija /6/

Osnovni razlozi primjene titanija jesu sljedeći:

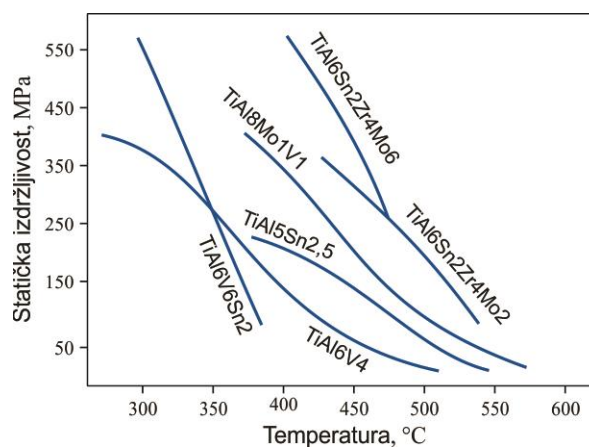
- **visoka čvrstoća;** Vrijednosti vlačne čvrstoće kao i granice razvlačenja su vrlo visoke osobito kod toplinski obradljivih precipitacijski očvrnutih legura.
- **relativno niska gustoća;** S gustoćom od oko 4500 kg/m³ titanijsve legure dvostruko su lakše od čelika i niklovi superlegura što im daje odličan omjer čvrstoće i gustoće.
- **visoka specifična čvrstoća;** Visoka čvrstoća u odnosu na masu omogućuje titanijsvim legurama da supstituiraju čelik u mnogim primjenama gdje je odlučujuća čvrstoća i dobra lomna žilavost. Visoku specifičnu čvrstoću zadržavaju u širokom području temperatura od –200 °C do 550 °C.
- **visoka dinamička izdržljivost;** Ti-legure imaju mnogo bolju dinamičku izdržljivost od Al-legura.

- **toplinska stabilnost;** Legure titanija postojeane su do temperatura 315 °C odnosno 600 °C, ovisno o tipu legure, slika 8.2.



Slika 8.2. Vlačna čvrstoća pri povišenim temperaturama za odabrane Ti-legure /13/

- **korozijska postojanost;** Korozijska otpornost titanijevih materijala znatno je bolja od aluminijevih legura i čelika. Titanijeve legure visoko su postojane u različitim agresivnim medijima kao što su kloridne otopine, morska voda i kiseline. To zahvaljuju vrlo stabilnoj i postojanoj, čvrsto prionjivoj oksidnoj prevlaci koja nastaje na površini metala u oksidirajućoj okolini.
- **odlična biokompatibilnost;** Ti i njegove legure otporne su na djelovanje tjelesnih tekućina što im daje značajnu prednost u medicini i stomatologiji.
- **dobra otpornost na puzanje;** Određene legure titanija (α legure) posjeduju znatnu otpornost na puzanje. Slika 8.3 prikazuje statičku izdržljivost za neke Ti-legure.



Slika 8.3. Statička izdržljivost nakon 150 sati opterećenja za odabrane Ti-legure /13/

Titanij je nemagnetičan i vrlo dobro provodi toplinu (koeficijent toplinske vodljivosti: $\lambda=16,75 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Njegov koeficijent toplinske rastezljivosti ($\alpha=9\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) niži je od onog za čelik i duplo manji od aluminijevog što jamči visoku dimenzijsku stabilnost dijelova od titanija /13/.

Neke legure titanija s heksagonskom kristalnom strukturom zadržavaju dobru žilavost i pri niskim temperaturama. Nema prijelazne temperature žilavosti (α legure).

Modul elastičnosti titanijevih materijala kreće se u rasponu od 100 GPa do 120 GPa ovisno o sastavu i procesu preradbe i u većini konstrukcijskih primjena krutost je zadovoljavajuća. Dijelovi od titanija pokazuju veću krutost od aluminijevih, a manju od čelika.

Sposobnost hladnog oblikovanja je ograničena i ako se zahtijevaju veći stupnjevi deformacije potrebna su česta međuzarenja. Pri višim temperaturama oblikovljivost je bolja, ali se pri tom ne smije prijeći 950 °C zbog velikog afiniteta titanija prema kisiku, vodik, dušiku i ugljiku. Pri toplinskoj obradi ili tijekom deformiranja na zraku površina se prekriva oksidnom prevlakom koju je potrebno naknadno mehanički ukloniti. Zato se sitni dijelovi toplinski obrađuju u vakuumu ili zaštitnoj atmosferi inertnog plina.

Titanij je teško obradljiv odvajanjem čestica jer je vrlo žilav pa se lijepi, a postoji opasnost i od zapaljenja strugotine.

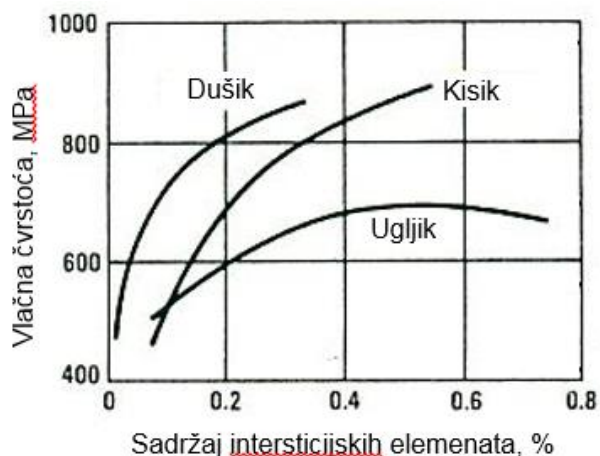
Sve vrste titanijevih legura dobro su zavarljive u zaštitnoj atmosferi ili u vakuumu.

Naposljetku, iako je titanij četvrti najzastupljeniji element u zemljinoj kori, njegova cijena je visoka uslijed izrazite reaktivnosti i visoke temperature tališta (1670 °C). Proizvodni troškovi i naročito troškovi prerade ovih legura danas su još uvijek vrlo visoki, što djelomično ograničava primjenu.

8.2 Legirni sustavi

8.2.1 Nelegirani (tehnički) titanij

Nelegirani titanij je tvrd, sjajan metal, sivkastobijele boje, otporan na koroziju zahvaljujući sloju oksida koji se stvara na površini. Tehnički titanij je otporan na mnoge kiseline (osim HF, H₃PO₄ i koncentriranu H₂SO₄) i lužine te se najčešće koristi u primjenama koje zahtijevaju antikorozijsku otpornost, posebno u slučajevima kada čvrstoća materijala nije presudna. Granica razvlačenja nelegiranog titanija kreće se u rasponu od 170 MPa do 480 MPa kao rezultat varijacija intersticijskih elemenata među kojima važnu ulogu imaju kisik i željezo, slika 8.4, tablica 8.1 /13/.



Slika 8.4. Utjecaj intersticijskih elemenata na čvrstoću nelegiranog titanija /14/

Tablica 8.1. Pregled komercijalnih razreda čistog titanija /13/

Oznaka	R_e , MPa	R_m , MPa	Maks. sadržaj nečistoća, %					Sadržaj legiranih elemenata, %				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
ASTM razred 1	170	240	0,03	0,08	0,015	0,2	0,18	-	-	-	-	-
ASTM razred 2	280	340	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	-	-	-	-	-
ASTM razred 3	380	450	0,05	0,08	0,015	0,30	0,35	-	-	-	-	-
ASTM razred 4	480	550	0,05	0,08	0,015	0,50	0,40	-	-	-	-	-
ASTM razred 7	280	340	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	-	-	-	-	-
ASTM razred 11	170	240	0,03	0,08	0,015	0,20	0,18	-	-	-	-	-

Visoka topljivost intersticijskih elemenata kisika i dušika čine titanij jedinstvenim među metalima ali stvara i poteškoće zbog oksidacije kod zagrijavanja, ali i otvrdnuća površine koje je posljedica difuzije kisika i dušika u površinske slojeve. Pri tom se formira površinski otvrdnut α -sloj koji se mora ukloniti nekim od mehaničkih postupaka iz razloga što smanjuje dinamičku izdržljivost i duktilnost /13/.

Legirni elementi imaju važnu ulogu u mikrostrukturi i svojstvima Ti-legura. Legiranjem se tvore intersticijski i supstitucijski kristali mješanci, a deformirana kristalna rešetka rezultira povećanom čvrstoćom /13/. Titanijeve legure općenito se klasificiraju prema sadržaju α i β faze u njihovoj mikrostrukturi na sobnoj temperaturi. Razlikuju se **α , približno α , $\alpha+\beta$ i β legure**. Dodatkom legiranih elemenata mijenjaju se udjeli α i β faze kao i temperatura α/β prekrystalizacije. Elementi koji povišuju temperaturu α/β prekrystalizacije kroz stabilizaciju α faze nazivaju se α stabilizatorima i uključuju Al, O, N, i C. Elementi koji snižavaju temperaturu α/β prekrystalizacije i time stabiliziraju β fazu pri nižim temperaturama poznati su kao β

stabilizatori. β stabilizatori se dijele na β izomorfne elemente (Mo, V, Nb i Ta) koji imaju visoku topljivost u titaniju i β eutektoidne elemente (Mn, Cr, Si, Fe, Co, Ni i Cu) ograničene topljivosti koji formiraju intermetalne spojeve. Kositar i cirkonij se smatraju neutralnim elementima jer oni niti povećavaju niti snižavaju temperaturu α/β prekrystalizacije, no budući da pridonose čvrstoći, česti su legirni dodaci.

Kako samo ime ukazuje α legure ne sadrže β fazu, dok približno α legure sadrže najvećim dijelom α fazu uz tek neznatnu količinu β . Dvofazne $\alpha+\beta$ legure predstavljaju kompromis između monofaznih α i β legura. One su toplinski očvrstljive i oblikovljive deformiranjem, a mogu se i zavarivati iako se pri zavarivanju mogu javiti određene poteškoće. β legure većinom sadrže β fazu uz tek mali udio α faze.

8.2.2 Alfa (α) i približno α legure

Alfa i približno α legure nisu toplinski očvrstljive, otežano su hladno oblikovljive i dobro zavarljive, osrednje su čvrstoće i dobre lomne žilavosti te vrlo dobro postoje prema puzanju u području temperatura 315 °C do 590 °C. Ove su legure prvenstveno namijenjene uporabi pri povišenim temperaturama premda se dobro ponašaju i pri niskim temperaturama zahvaljujući heksagonskoj gusto slaganoj (HCP) strukturi koja jamči žilavost i čvrstoću i pri sniženim temperaturama.

Ova skupina legura sadrži **aluminij kao glavni legirni element** koji snažno djeluje na porast čvrstoće.

Jedina prava komercijalno dostupna α legura je TiAl₅Sn_{2,5}. Glavna su joj obilježja: oksidacijska i korozijska postojanost i odlična svojstva pri niskim temperaturama zahvaljujući HCP strukturi.

Ostale komercijalno dostupne legure ove skupine su približno α legure koje sadrže 5-8 %Al, uz dodatak Zr i Sn te nekih β stabilizatora koji uzrokuju pojavu male količine β faze u α matrici. Ove su legure većinom α fazne tako da se više ponašaju kao α nego $\alpha+\beta$ legure. Približno α -legure zadržavaju mehaničku otpornost pri povišenim temperaturama i najbolje su otporne puzanju od svih titanijevih legura te se najčešće rabe u visokotemperaturnim primjenama.

U približno α legure ubrajaju se TiAl₆Sn₂Zr₄Mo₂ i TiAl_{5,5}Sn_{3,5}Zr₃Nb₁Si_{0,3} koje se primjenjive do 540 °C. TiAl₆Sn₂Zr₄Mo₂ legura koristi se za dijelove plinske turbine i okvir zrakoplova koji moraju biti visoke čvrstoće i visoke žilavosti, otporni prema puzanju te toplinski stabilni na temperaturama do 540 °C.

Legure TiAl_{5,8}Sn₄Zr_{3,5}Nb_{0,7}Mo_{0,5}Si_{0,35} i TiAl₆Sn_{2,8}Zr₄Mo_{0,4}Si_{0,4} sposobne su izdržati najviše radne temperature (590 °C) među svim komercijalnim Ti-legurama. One se uglavnom primjenjuju za disk kompresora i lopatice plinske turbine zrakoplovnog motora.

Legura TiAl₈Mo₁V₁ rabi se u primjenama gdje je presudna visoka čvrstoća, dobra zavarljivost uz nisku gustoću. Rabi se za lopatice ventilatora plinske turbine kao i legura TiAl_{2,25}Sn₁₁Zr₅Mo₁ koja se koristi i za velike otkivke odnosno sve one primjene koje zahtijevaju otpornost puzanju i visoku čvrstoću.

Ostale α i približno α legure, razvijene za dijelove motora, imaju dobru kombinaciju vlačne čvrstoće i granice puzanja na temperaturama 370 °C do 550 °C, kao i zadovoljavajuću žilavost i dinamičku izdržljivost. To su legure poput TiAl₇Zr₁₂, TiAl₅Sn₅Zr₅ i TiAl₇Nb₂Ta₁.

Tablica 8.2. Sastav i svojstva nekih α i približno α legura titanija /13/

Vrsta legure	R_e , MPa	R_m , MPa	Maks. sadržaj nečistoća, %					Sadržaj legiranih elemenata, %				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
TiAl ₅ Sn _{2,5}	760	790	0,05	0,08	0,020	0,50	0,20	5	2,5	-	-	-
TiAl ₅ Sn _{2,5} ELI	620	690	0,07	0,08	0,0125	0,25	0,12	5	2,5	-	-	-
TiAl ₈ Mo ₁ V ₁	830	900	0,05	0,08	0,015	0,30	0,12	8	-	-	1	1 V
TiAl ₆ Sn ₂ Zr ₄ Mo ₂	830	900	0,05	0,05	0,0125	0,25	0,15	6	2	4	2	0,08 Si
TiAl ₆ Nb ₂ Ta ₁ Mo _{0,8}	690	790	0,02	0,03	0,0125	0,12	0,10	6	-	-	1	2 Nb, 1 Ta
TiAl _{2,25} Sn ₁₁ Zr ₅ Mo ₁	900	1000	0,04	0,04	0,008	0,12	0,17	2,25	11	5	1	0,2 Si
TiAl _{5,8} Sn ₄ Zr _{3,5} Nb _{0,7} Mo _{0,5} Si _{0,35}	910	1030	0,03	0,08	0,006	0,05	0,15	5,8	4	3,5	0,5	0,7 Nb, 0,35 Si

8.2.3 Alfa+beta ($\alpha+\beta$) legure

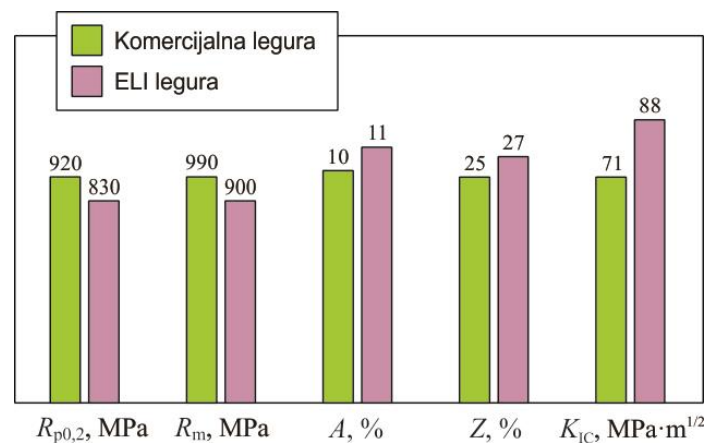
Ove legure predstavljaju glavni dio proizvodnje titanijevih materijala. $\alpha+\beta$ legure posjeduju najbolju kombinaciju mehaničkih svojstava i primjenjive su pri temperaturama 315 °C do 400 °C. Ove legure nemaju tako dobra svojstva pri povišenim temperaturama kao α i približno α legure tako da se mogu samo kratkotrajno izlagati povišenim temperaturama premda nisu otporne puzanju. $\alpha+\beta$ legure su općenito toplinski obradljive, očvrstljive rastopnim žarenjem i dozrijevanjem, do umjereno visokih čvrstoća. Oblikovljivost legura ove skupine je bolja od α i približno α legura.

Najvažnija $\alpha+\beta$ legura je **TiAl₆V₄** koja se proizvodi u količini jednakoj svim ostalim titanijevim materijalima uključujući i čisti titanij. Ta legura sadrži 90 %Ti, 6 %Al i 4 %V. Razvijena je 50-ih godina prošlog stoljeća i ima odlična mehanička svojstva te dobru obradljivost. Iz navedenih razloga TiAl₆V₄ standardna je legura s kojom se uspoređuju ostale

Ti-legure /13/. Ova legura koristi se u izradi diska i lopatica plinske turbine mlaznog motora te elemenata okvira zrakoplova. TiAl6V4 legura može se toplinski obraditi na jedan od sljedećih načina:

- 1) **meko žarenje** (najčešća toplinska obrada); Mekim žarenjem se postiže vlačna čvrstoća od približno 900 MPa, dobra otpornost na umor, osrednja lomna žilavost i umjerena brzina rasta napukline.
- 2) **rekristalizacijsko žarenje**; Koristi se za dijelove koji zahtijevaju povećanu otpornost na pojavu oštećenja. Njime se neznatno snižava čvrstoća i dinamička izdržljivost, a poboljšava lomna žilavost i usporava brzina rasta napukline.
- 3) **betatizacijsko žarenje**; Betatizacijsko žarenje se primjenjuje u slučaju kada je potrebno maksimalno povećati lomnu žilavost i usporiti rast napukline. Međutim, ovo žarenje značajno snižava vrijednost dinamičke izdržljivosti.
- 4) **rastopno žarenje i dozrijevanje**; Rastopno žarenje i dozrijevanje osigurava maksimalnu čvrstoću tako da se ova obrada koristi za dijelove koji zahtijevaju vlačnu čvrstoću 1100 MPa i veću.

TiAl6V4 ELI (*engl. extra low interstitials*) legura s niskim sadržajem kisika (< 0,13 %) ima visoku lomnu žilavost i namijenjena je primjenama za lomno kritične elemente te u primjenama pri niskim temperaturama. ELI legure općenito posjeduju oko 25 % veću lomnu žilavost, ali su manje čvrste od komercijalnih titanijevih legura. Usporedbu svojstava komercijalne i ELI TiAl6V4 legure ilustrira slika 8.5.



Slika 8.5. Svojstva komercijalne i ELI TiAl6V4 legure /13/

Legura TiAl4,5V3Mo2Fe2 razvijena je zbog oblikovljivosti pri nižim temperaturama. Ova se legura oblikuje već pri 700 °C dok se TiAl6V4 oblikuje pri 900 °C.

Legure TiAl6Sn6V2, TiAl6Sn2Zr4Mo6, TiAl6Sn2Zr2Mo2Cr2 i TiAl5Sn2Zr2Mo4Cr4 primjenjuju se za dijelove motora koji zahtijevaju čvrstoću veću od one za TiAl6V4 leguru.

U tablici 8.3 navedene su neke $\alpha+\beta$ legure s pripadajućim svojstvima.

Tablica 8.3. Sastav i svojstva nekih $\alpha+\beta$ legura titanija /13/

Vrsta legure	R_e , MPa	R_m , MPa	Maks. sadržaj nečistoća, %					Sadržaj legiranih elemenata, %				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
TiAl6V4	830	900	0,05	0,10	0,0125	0,30	0,20	6	-	-	-	4 V
TiAl6V4 ELI	760	830	0,05	0,08	0,0125	0,25	0,13	6	-	-	-	4 V
TiAl6V6Sn2	970	1030	0,04	0,05	0,015	1,0	0,20	6	2	-	-	0,75 Cu, 6 V
TiAl6Sn2Zr4Mo6	1100	1170	0,04	0,04	0,0125	0,25	0,15	6	2	4	6	-
TiAl5Sn2Zr2Mo4Cr4	1055	1125	0,04	0,05	0,0125	0,3	0,13	5	2	2	4	4 Cr
TiAl6Sn2Zr2Mo2Cr2	965	1035	0,03	0,05	0,0125	0,25	0,14	5,7	2	2	2	2 Cr, 0,25 Si
TiAl3V2,5	520	620	0,015	0,05	0,015	0,30	0,12	3	-	-	-	2,5 V
TiAl4Mo4Sn2Si0,5	960	1100	0,04	0,02	0,0125	0,20	0,14	4	2	-	4	0,5 Si

8.2.4 Beta (β) legure

Beta legure sadrže visok udio β faze prostorno centrirane kubične rešetke. Time se znatno povećava njihova osjetljivost na toplinsku obradu, postiže bolja duktilnost i žilavost u žarenom stanju te znatno bolja oblikovljivost u odnosu na α i $\alpha+\beta$ legure. β legure su visoko prokaljive, dobro zavarljive, pokazuju visoku lomnu žilavost i dobru otpornost rastu napukline, ali su ograničeno primjenjive pri povišenim temperaturama (do 370 °C) zbog opasnosti od puzanja.

β legure postižu visoku čvrstoću toplinskom obradom, naročito u hladno očvrstnutom stanju. Toplinsko očvrstnuće ostvaruje se kroz postupak rastopnog žarenja i dozrijevanja.

Glavni nedostatak ovih legura je krhkost pri niskim temperaturama te povišena gustoća zbog sadržaja Cr, Mo, V i Nb koji se dodaju radi stabilizacije β faze.

β -legure poput TiV10Fe2Al3, TiV15Al3Cr3Sn3 i TiMo15Al3Nb2,7Si0,25 jesu visokočvrste, s čvrstoćom do 1380 MPa u toplinski očvrstnutom stanju. Unatoč visokoj čvrstoći vrlo su otporne na napetosnu koroziju. Legura TiV10Fe2Al3 pokazuje odličnu dinamičku izdržljivost i visoku žilavost te umjerenu otpornost prema rastu napukline.

TiMo15Al3Nb2,7Si0,25 legura je specijalno razvijena radi oksidacijske postojanosti na temperaturama do 650 °C i namijenjena je izradi metalnih matrica kompozita za visoke temperature. Mada je to β legura, ona ima prihvatljivu otpornost na puzanje, bolju nego TiAl6V4 legura. Dodatno to je jedina Ti-legura otporna na hidraulična ulja koja se primjerice rabe u komercijalnim zrakoplovima. Ovakva kombinacija svojstava omogućuje primjene na

ispušnom sustavu motora. Danas se razmatra i modifikacija ove legure, koja ne sadrži aluminij, i koja je namjenjena u protetičke svrhe kao zamjena za koštano tkivo.

Jedna od čestih β legura je i TiV13Cr11Al3 s čvrstoćom od 1820 MPa u rastopno žarenom, hladno oblikovanom i dozrijevanom stanju. Ova legura posjeduje dobru duktilnost i visoki omjer čvrstoće i gustoće i zavarljiva je.

Razvijen je i niz drugih β legura specifičnih svojstava kao što je TiV8Fe5Al1, toplinski stabilna pri povišenim temperaturama, te legura TiMo12Sn6 koja ima povećanu otpornost prema napetosnoj koroziji.

Tablica 8.4. Sastav i svojstva nekih β legura titanija /13/

Vrsta legure	R_e , MPa	R_m , MPa	Maks. sadržaj nečistoća, %					Sadržaj legiranih elemenata, %				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
TiV10Fe2Al3	1100	1170	0,05	0,05	0,015	2,5	0,16	3	-	-	-	10 V
TiAl3V8Cr6Mo4Zr4	830	900	0,03	0,05	0,020	0,25	0,12	3	-	4	4	6 Cr, 8 V
TiV15Al3Cr3Sn3	985	1096	0,05	0,05	0,015	0,25	0,13	3	3	-	-	15 V, 3 Cr
TiMo15Al3Nb2,7Si0,25	793	862	0,05	0,05	0,015	0,25	0,13	3	-	-	15	2,7 Nb, 0,25 Si

8.3 Toplinska obrada titanijevih legura

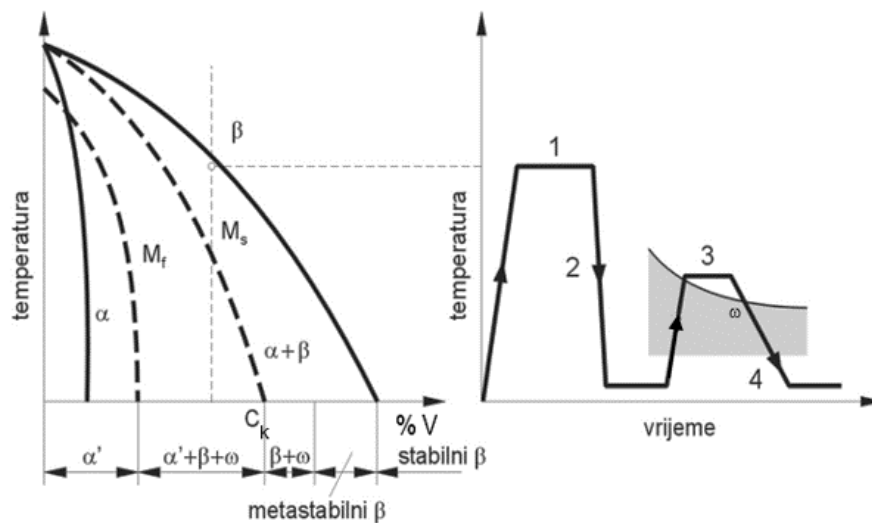
Toplinska obrada titanijevih legura uključuje različite postupke žarenja: žarenje za smanjenje zaostalih naprezanja, meko žarenje, žarenje na dupleks strukturu, rekristalizacijsko žarenje, betatizacijsko žarenje te rastopno žarenje i dozrijevanje.

8.3.1 Rastopno žarenje i dozrijevanje

Ova se obrada primjenjuje za $\alpha+\beta$ i β legure s ciljem povećanja njihove čvrstoće. Rastopnim žarenjem se postiže β faza mikrostruktura koja se brzim ohlađivanjem zadržava sve do sobne temperature i potom dozrijeva kako bi se potaknulo izlučivanje sitnih precipitata α faze unutar β matrice koji otežavaju gibanje dislokacija i time povisuju čvrstoću.

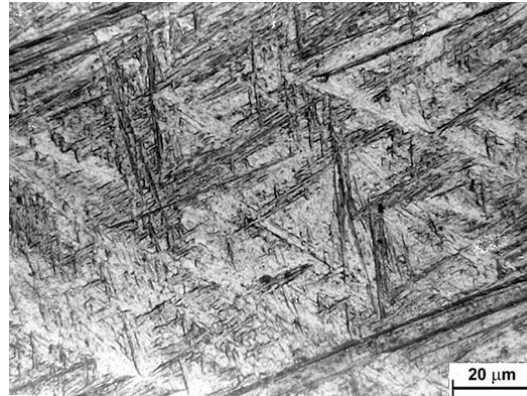
$\alpha+\beta$ legure se rastopno žare u blizini temperature α/β prekristalizacije, slika 8.6. Na toj temperaturi visoko u dvofaznom $\alpha+\beta$ području udio β faze je velik, a α faze malen. Za maksimalnu čvrstoću žariti se mora 10 °C do 65 °C ispod temperature prekristalizacije. Većina $\alpha+\beta$ legura zahtijeva gašenje u vodi dok je legure bogatije β stabilizatorima dovoljno hladiti na zraku da bi se β faza očuvala do sobne temperature. Ovisno o sastavu legure i njenim

pretvorbenim temperaturama (M_s , M_f) β faza se može i djelomično ili potpuno transformirati u igličastu α' strukturu po mehanizmu martenzitne pretvorbe.



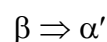
Slika 8.6. Toplinsko očvršnuće (α β)-legura titanija: 1. rastopno žarenje, 2. gašenje, 3. dozrijevanje, 4. hlađenje (zrak ili voda) /3/

Ovaj titanijev martenziti, slika 8.7., nije nalik izrazito tvrdom i čvrstom martenzitu koji nastaje kod čelika već je to relativno mekana i prezasićena faza.

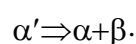


Slika 8.7. Mikrostruktura titanijevog martenzita /14/

Pretvorba u martenzitu (igličastu) α' fazu nastupa kod legura sa sadržajem vanadija ispod kritičnog (C_k). Gašenjem se javlja martenzitična transformacija:



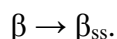
odnosno formira se titanijev martenziti α' . Naknadnim zagrijavanjem (dozrijevanjem) dolazi do precipitacije β čestica iz prezasićenog martenzita:



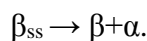
β precipitati povećavaju čvrstoću u odnosu na martenzit, suprotno onome kod popuštanja čelika.

Ako je M_f temperatura (temperatura završetka β/α' prekrystalizacije) niža od sobne, a M_s temperatura (temperatura početka β/α' prekrystalizacije) iznad sobne, tada se sva β -faza neće transformirati u α' -fazu već se gašenjem javlja i određena količina metastabilne β -faze.

Gašenjem legure s udjelom vanadija većim od kritičnog (C_k) ne dolazi do martenzitne pretvorbe jer se ne dostiže M_s temperatura tako da mikrostruktura ostaje sačinjena od prezasićenih β mješanca:



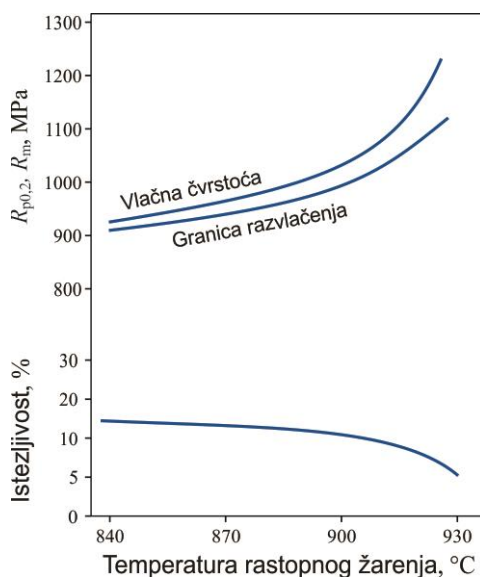
Dozrijevanjem se, iz prezasićenog β mješanca, izlučuju α precipitati:



Time se povisuje čvrstoća i lomna žilavost legure.

U tom području koncentracija odvija se brza promjena stanja koja može dovesti do stvaranja metastabilne prijelazne ω -faze. ω -faza može nastati pri gašenju ili naknadnom dozrijevanju. Ovu fazu svakako treba izbjeći zbog pojave velike krhkosti.

Tipična obrada za TiAl6V4 leguru uključuje rastopno žarenje na temperaturi 905 °C do 925 °C, ohlađivanje u vodi i potom dozrijevanje pri 540 °C u trajanju od nekoliko sati uz naknadno hlađenje na zraku. Slika 8.8 opisuje utjecaj temperature rastopnog žarenja na čvrstoću i duktilnost dozrijevanje (540 °C/8 h) TiAl6V4 legure.



Slika 8.8. Utjecaj temperature rastopnog žarenja na svojstva TiAl6V4 legure /6/

Ova legura kao i druge legure s niskim sadržajem β stabilizatora mora se nakon rastopnog žarenja brzo gasiti da bi postigla željenu čvrstoću /13/. U rastopno žarenom stanju legura se ponekad predozrijeva radi povećanja lomne žilavosti i dimenzijske stabilnosti na račun djelomičnog žrtvovanja čvrstoće.

Komercijalne β legure se žare iznad temperature α/β prekrystalizacije i dostupne su već u rastopno žarenom stanju s potpuno β faznom mikrostrukturom. Ukoliko se želi povisiti čvrstoća potrebno je samo dozrijevati na temperaturama 450 °C do 650 °C kada α faza precipitira u obliku fino disperziranih čestica unutar β matrice. Tako obrađene postižu čvrstoće usporedive ili bolje od $\alpha+\beta$ legura /13/.

Tablica 8.5. Mehanička svojstva nekih precipitacijski očvrnutih legura titanija /14/

Vrsta legure	Stanje	R_e , MPa	R_m , MPa	E , GPa	A , %	Z , %
$\alpha+\beta$ legure						
TiAl6V4	žareno	830	900	113,7	14	30
	RZD*	1100	1180	113,7	10	25
TiAl6Sn6V2	žareno	1000	1035	110,3	14	30
	RZD*	1170	1275	110,3	10	20
TiAl6Sn2Zr4Mo6	žareno	1055	1170	113,7	-	-
	RZD*	1170	1300	113,7	10	23
TiAl6Sn2Zr2Mo2Cr2	žareno	965	1035	122	-	-
	RZD*	1137	1275	122	11	33
β legura						
TiV15Al3Cr3Sn3	žareno	770	785	-	22	-
	RZD*	985	1096	-	12	-

*RZD – rastopno žareno i dozrijevano

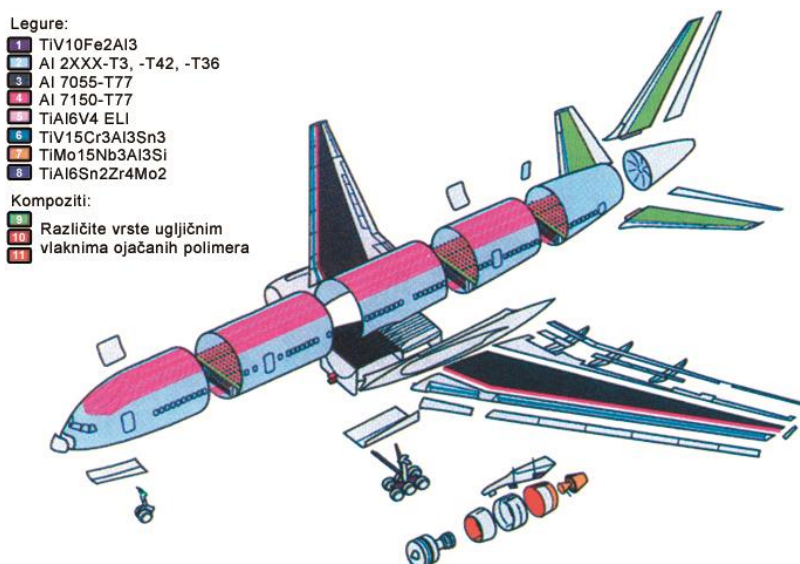
8.4 Primjena titanija i njegovih legura

Titanij i njegove legure dokazano su tehnički superioran konstrukcijski materijal. Glavna je njihova prednost što su vrlo čvrste, imaju malu gustoću, otporne su na koroziju i kompatibilne s novim kompozitnim materijalima. Nedostatak je visoka cijena (10 - 20 puta viša u odnosu na aluminij). Zbog svega navedenog najviše se koriste u zrakoplovnoj industriji (99 %) i proizvodnji različitih projektila /13/.

8.4.1 Primjene u zrakoplovstvu

Ti-legure u zrakoplovnim konstrukcijama često supstituiraju čelik i Ni-legure iz razloga što njihova primjena rezultira smanjenjem mase u slučaju visoko opterećenih dijelova izloženih niskim i povišenim temperaturama /13/.

Široka uporaba titanija započela je primjenom u prvim svemirskim letjelicama *Apollo* i *Mercury* nakon čega se nastavila u vojne svrhe i kroz programe NASA-e (*engl. National Aeronautics and Space Administration*) /13/. Iako su ovi materijali većinom zastupljeni u vojnim letjelicama danas se uspješno rabe i u izradi civilnih zrakoplova. Tako je primjerice Boeing 747-100 građen od samo 2,6 % titanijevih legura, dok noviji Boeing 777 sadrži već oko 10 % materijala na bazi titanija, slika 8.9 /13/.



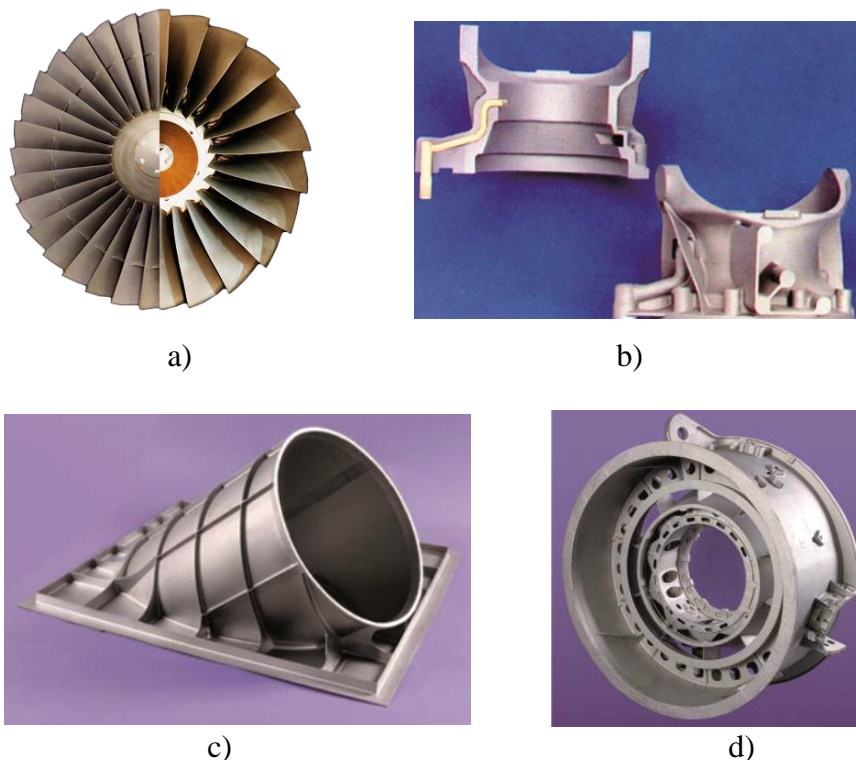
Slika 8.9. Konstrukcijski materijali zrakoplova Boeing 777 /15/

Titanijeve legure masovno se koriste u motorima komercijalnih putničkih zrakoplova, čineći 20 do 30 % mase, naročito kada je riječ o niskotlačnom i visokotlačnom kompresoru, slika 8.10 /13/.

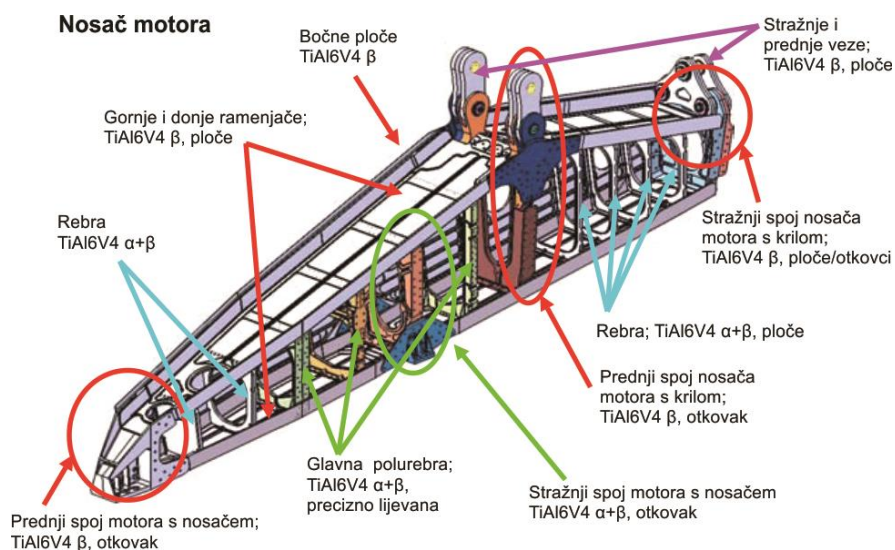


Slika 8.10. Mlazni motor

Od ovih legura izrađuju se lopatice kompresora i ventilatora (slika 8.11a), mlaznice, glavine, kućišta (slika 8.11b), ali i drugi dinamički visokoopterećeni elementi, proizvedeni tehnologijom preciznog lijevanja posebice kada je riječ o tankostijenim (slike 8.11c), velikim i geometrijski složenim dijelovima (slika 8.11d). Od Ti-legura uspješno se izrađuje i nosač okvira motora kako ilustrira slika 8.12.



Slika 8.11. Primjeri primjene Ti-legura: a) lopatice ventilatora; b) precizno lijevani dijelovi helikoptera; c) precizno lijevana ispušna cijev pomoćnog sustava napajanja d) precizno lijevano kućište ventilatora plinske turbine /16/



Slika 8.12. Primjeri primjene Ti-legura za dijelove nosača motora zrakoplova A380 /17/

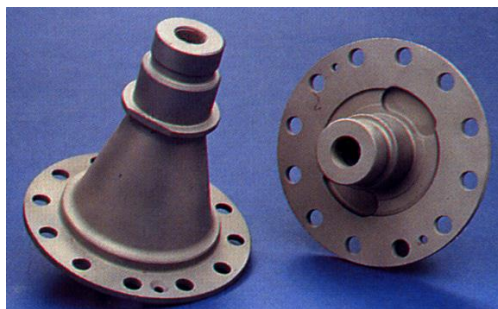
Od titanija se danas rade ne samo sekundarni već i primarni konstrukcijski elementi poput trupa borbenih zrakoplova. Primjena se temelji na osnovnim prednostima: smanjenju mase povećanjem čvrstoće u kombinaciji s izuzetnom pouzdanošću i korozijskom postojanošću /13/. Kod suvremenih vojnih zrakoplova kao što je primjerice F-22, legure titanija zastupljene su s približno 42 % mase. Slika 8.13 prikazuje *Blackbird*, prvi zrakoplov gotovo u cijelosti (85 %) načinjen od titanija. Krila i trup ovog zrakoplova u potpunosti su prekriveni oplatom od lakih i čvrstih titanijevih legura.



Slika 8.13. *Blackbird* SR-71 /13/

8.4.2 Primjene u automobilske industriji

Sve stroži zahtjevi koji se postavljaju na vozila u pogledu potrošnje goriva i ekološke prihvatljivosti rezultiraju uporabom novih materijala boljih karakteristika s ciljem smanjenja mase vozila i potrošnje goriva. Zahvaljujući visokoj čvrstoći i maloj gustoći te dobroj otpornosti na pojavu loma danas se Ti-legure upotrebljavaju za izradu komponenata kao što su ventili, opruge ventila, spojnice i okviri /13/.



Slika 8.14. Dijelovi vozila izrađeni od titanija /18/

Legure na bazi titanija upotrebljavaju se za izradu dijelova turbinskih motora kao što su lopatice kompresora, diskovi, glavine (slika 8.14) i veliki broj nerotirajućih dijelova poput usisnog (slika 8.15) i ispušnog sustava (slika 8.16) /13/.



Slika 8.15. Usisni sustav /13/



Slika 8.16. Ispušni sustav /18/

8.4.3 Primjene u brodogradnji

Titanij je poznat po otpornosti na koroziju u morskoj vodi /13/. Zbog toga se njegove legure sve više primjenjuju u brodogradnji, prvenstveno za vojne brodove i podmornice, slika 8.17.



Slika 8.17. Podmornica s trupom od titanija /19/

Zahvaljujući dobroj žilavosti, visokoj čvrstoći i izvrsnoj otpornosti na eroziju Ti materijali se upotrebljavaju za izradu ventila u podmornicama, raznih odljevaka, trupa podvodnih plovila, izmjenjivača topline koji koriste morsku vodu itd. /13/

Legure titanija upotrebljavaju se za izradu i raznih drugih metalnih dijelova na brodovima kao što su kuke, spojnice, okovi itd. (slika 8.18) zamjenjujući nehrđajući čelik. Razlog tome je što je titanij 40 % čvršći, 40 % lakši i najvažnije je da nije sklon koroziji ili pucanju. /13/



Slika 8.18. Karike i spojnice od titanija /13/

8.4.4 Primjene u medicini

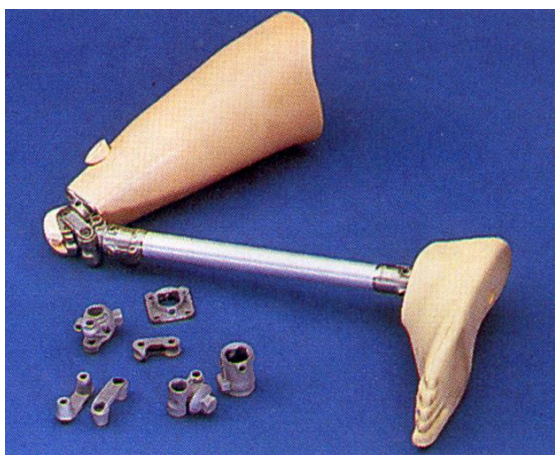
Titanij i njegove legure visoke čvrstoće, relativno niskog modula elastičnosti te odlične biokompatibilnosti široko su primjenjive za izradu zubnih implantata (slika 8.19), vijaka (slika 8.20), operacijskog pribora i cijelog niza drugih medicinskih pomagala (slike 8.21 i 8.22) /13/.



Slika 8.19. Zubni implantati od titanija /21/



Slika 8.20. Vijci od titanija /13/



Slika 8.21. Proteza /21/



Slika 8.22. Umjetni kuk /21/

8.4.5 Primjene u arhitekturi

Otpornost na atmosfersku koroziju, visoka čvrstoća i mala masa čine Ti i njegove legure vrlo privlačnim materijalom za arhitektonske primjene. Upotrebljava se za izradu unutarnjih i vanjskih obloga, krovova, oplata, zaštitnih obloga za stupove, spomenike i skulpture. Do danas je, širom svijeta, uporabljeno blizu 2000 tona i to prvenstveno za obloge i krovove. *Guggenheim* muzej u Bilbao-u (slika 8.23) obložen je s ukupno 32000 m² titanijevih ploča što je potaknulo europske dizajnere tako da je nekoliko prestižnih građevina kao što su Muzej znanosti u Glasgow-u i obližnji IMAX centar (slika 8.24) u cijelosti pokriveno oblogama od titanija. /13/



Slika 8.23. *Guggenheim* muzej u Bilbao-u /13/



Slika 8.24. Muzej znanosti i IMAX centar u Glasgow-u /23/

Titanij ima niski koeficijent toplinskog rastezanja koji je praktično jednak onomu za staklo i granit, te blizak koeficijentu toplinske ekspanzije betona pa su toplinska naprezanja vrlo mala /13/.

Odlična otpornost koroziji rezultat je formiranja oksidnog sloja koji se u slučaju oštećenja iznova obnavlja. Titanij je otporan na točkastu koroziju (pitting) i opću koroziju uzrokovanu kiselim kišama. Jedan od vodećih svjetskih proizvođača jamči 100 godišnju trajnost na oštećenja uslijed korozije. /13/

8.4.6 Primjene u industriji sportskih rekvizita

Ti-legura TiAl3V2,5 upotrebljava se za izradu palica za golf, okvira za reket, bicikla, palica za kriket i hokej, pribora za ribolov (slika 8.25) zahvaljujući dobrom omjeru čvrstoće i mase, dobroj korozivskoj postojanosti i niskom modulu elastičnosti /13/.



Slika 8.25. Palice za golf i pribor za pecanje /13/

9. METALI VISOKOG TALIŠTA W, Ta, Nb, Mo I NJIHOVE LEGURE

U nizu specifičnih primjena klasični metali i njihove legure, ali i ostale vrste nemetalnih materijala ne mogu svojim svojstvima ispuniti specifične zahtjeve. Kod dijelova za rad pri visokim temperaturama traži se što više talište, pa u obzir ponajprije dolaze volfram, renij i tantal, ali i drugi metali (molibden, niobij) i njihove legure. Među metalima najvišeg tališta za tehničku primjenu ubrajaju se niobij (Nb), tantal (Ta), molibden (Mo), renij (Re) i volfram (W). Ovi visokotaljivi metali primjenjuju se za temperature iznad 1100 °C zahvaljujući visokoj temperaturi tališta (> 2000 °C) i visokoj temperature rekristalizacije, tablica 9.1.

Tablica 9.1. Temperature taljenja i rekristalizacije visokotaljivih metala

Vrsta metala	Temperatura taljenja, °C	Rekristalizacijska temperatura, °C
W	3410	1400
Re	3180	1350
Ta	2996	1300
Mo	2610	1200
Nb	2468	900

Svi ovi metali rado upijaju plinove u oksidacijskoj atmosferi, što ograničuje neke primjene pri visokim temperaturama. Svaki od tih elemenata ima neku povoljnu kombinaciju mehaničkih, toplinskih, električnih, magnetnih i optičkih svojstva koja nije karakteristična za druge metale i njihove legure.

Razvojem i primjenom postupaka metalurgije praha danas je omogućena proizvodnja različitih legura navedenih metala. U tablici 9.2 usporedbeno su navedene važnije karakteristike ovih metala.

Tablica 9.2. Svojstva čistih metala visokog tališta /24/

SVOJSTVO	Niobij (Nb)	Tantal (Ta)	Molibden (Mo)	Volfram (W)	Renij (Re)
Struktura i atomska svojstva					
Atomski broj	41	73	42	74	75
Gustoća, kg/m ³ · 10 ⁻³	8,57	16,6	10,22	19,25	21,04
Kristalna struktura	BCC	BCC	BCC	BCC	HCP
Toplinska svojstva					
Talište, °C	2468	2996	2610	3410	3180
Tlak isparavanja pri 2227 °C, μPa	5,3	0,11	80	0,0093	0,17
Toplinska rastezljivost pri 20 °C, μm/mK	7,3	6,5	4,9	4,6	6,7
Specifični toplinski kapacitet, kJ/kg pri 20 °C	0,268	0,139	0,276	0,138	0,138
Toplinska vodljivost, W/mK pri 20 °C	52,7	54,4	142	155	71
Električna, magnetska i optička svojstva					
Elek. vodljivost pri 18 °C, % IACS	13,2	13,0	33,0	30	8,1
Električni otpor pri 20 °C, nΩ·m,	160	135	52	53	193
Magnetska susceptibilnost pri 25 °C, mks sistem	28 · 10 ⁻⁶	10,4 · 10 ⁻⁶	1,17 · 10 ⁻⁸	4,1 · 10 ⁻⁸	0,37 · 10 ⁻⁶
Ukupna emisivnost pri 1500 °C, %	0,19	0,21	0,19	0,23	
Mehanička svojstva					
Modul elastičnosti, kN/mm ²	103 (80-140) ¹	160-185 (150-205) ¹	315	400	406-510 (300-430) ¹
Poissonov omjer	0,38	0,35	0,32	0,28	0,49
Tvrdoća	230 HB	30 HB	150-230 HV	275-410 HV	250-650 HV
Granica razvlačenja, N/mm ²	(150-752) ¹	34-230 (193-1005) ¹	(380-860) ¹		
Vlačna čvrstoća, N/mm ²	585 (275-860) ¹	90-310 (275-1165) ¹	(550-995) ¹	750-4700	700 ² -2400 ³ (980-4900) ¹
Istezljivost, %	5 (40-23) ¹	45-30 (25-6) ¹	22-10 ¹		1-3 ³ 10-25 ²
Prijelazna temp. žilavosti, K	<147	<25	-	250	-

¹ legure; ² žareno stanje; ³ deformirano stanje

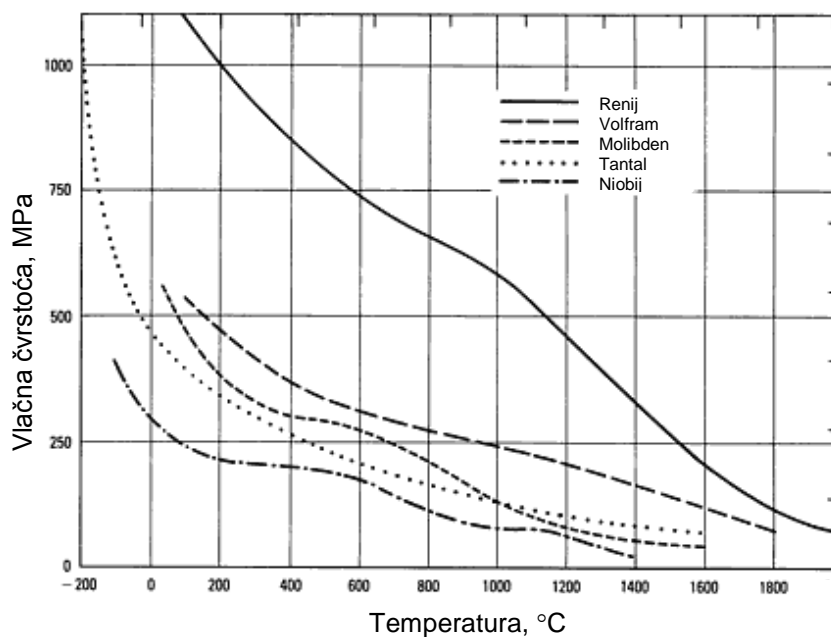
Niobij je žilav, duktilan, srebrno-sive boje i ima jedinstvenu kombinaciju fizikalnih i mehaničkih svojstava. U usporedbi s ostalim metalima visokog tališta ima najniže talište, gustoću i modul elastičnosti, ali je zato najviše toplinske rastezljivosti. Niobij je vrlo stabilan u nizu korozijski agresivnih medija – organske i mineralne kiseline.

Volfram ima od svih navedenih metala najviše talište, najnižu toplinsku rastezljivost, visoku toplinsku i električnu vodljivost.

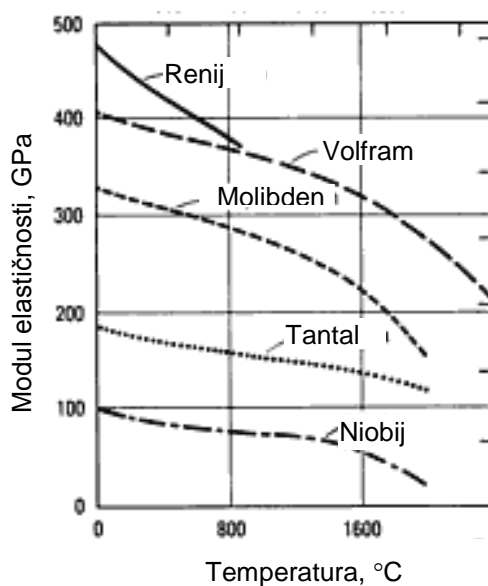
Renij jedini ima heksagonsku rešetku i vrlo dobru duktilnost od niskih pa sve do visokih temperatura. Ima izrazito visok modul elastičnosti koji zadržava i pri visokim temperaturama. Zbog visoke cijene ograničeno je područje njegove primjene.

Tipična primjene ovih metala i njihovih legura jesu dijelovi zrakoplova, svemirskih letjelica, toplinskih uređaja, ali i dijelovi instrumenata (rendgenske cijevi, pretražni mikroskopi i sl.), dijelovi optičkih naprava, termoelementi, elektrotehnički i elektronički elementi.

Slike 9.1 i 9.2 prikazuju, za ove metale, ovisnost vlačne čvrstoće i modula elastičnosti o temperaturi.

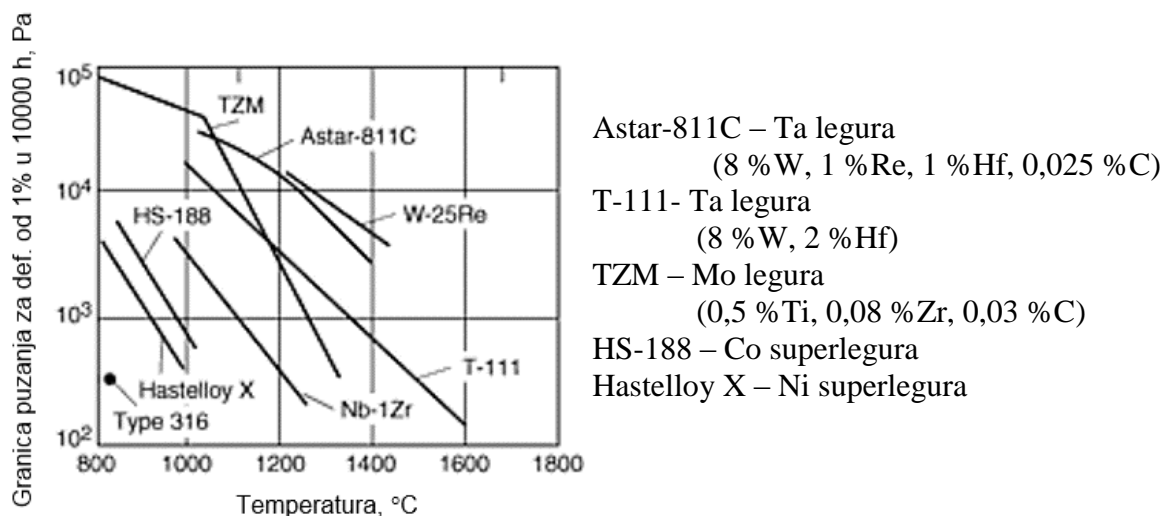


Slika 9.1. Ovisnost vlačne čvrstoće o temperaturi /25/



Slika 9.2. Ovisnost modula elastičnosti o temperaturi /25/

Zahvaljujući visokoj mehaničkoj otpornosti u području visokih temperatura legure metala visokog tališta otporne su na puzanje do temperatura od čak 1600 °C, slika 9.3.



Slika 9.3. Otpornost prema puzanju /7/

9.1 Niobij

Tali se na 2468 °C. Bijeli, svjetli (po izgledu sličan nehrđajućim čelicima), duktilan metal koji se može bez problema oblikovati u vrlo kompleksne oblike, obrađivati i spajati svim poznatim postupcima.

Niobij se najčešće rabi kao legirajući ili dodatni element u čelicima (više od 95 %) i u Ni-superlegurama za rad pri povišenim temperaturama.

Od legura treba spomenuti legirne sustave Nb-10Hf-1Ti-0,7Zr, Nb-1Zr; Nb-1Zr-0,1C, Nb-10Hf-9W, Nb-28Ta-10W-1Zr. Nb-legure zadržavaju visoku čvrstoću i iznad radnih temperatura superlegura, ali nisu prikladne za dugotrajne primjene zbog pojave puzanja, tablica 9.3.

Tipične primjene nalaze za visokooterećene dijelove zrakoplova i svemirskih letjelica. Legura C-103 (Nb-10Hf-1Ti-0,7Zr) se primjenjuje za dijelove raketa koji zahtijevaju osrednju čvrstoću na temperaturama 1095 °C do 1370 °C. Legura Nb-1Zr se koristi u nuklearnim primjenama jer ima nisku toplinsku apsorpciju neutrona, dobru otpornost na koroziju i dobru otpornost na oštećenja zračenjem. Legure C-129Y (Nb-10W-10Hf-0,1Y), FS-85 (Nb-28Ta-10W-1Zr) i Cb-752 (Nb-10W-2,5Zr) imaju višu vlačnu čvrstoću i statičku izdržljivost na visokim temperaturama od legure C-103 uz zadržavanje dobre prerađljivosti, sposobnosti prevlačenja i toplinske stabilnosti. Koriste se za noseve nadzvučnih letjelica, mlaznice raketa, plinske turbine itd.

Tablica 9.3. Visokotemperaturna svojstva Nb i njegovih legura /25/

Sastav, maseni %	Trgovačka oznaka	Temperatura °C	Vlačna čvrstoća, MPa	Temperatura °C	Statička izdržljivost za 10 h MPa
-	Nelegirani Nb	1095	69	1095	37
1 Zr	NB-1Zr	1095	158	1095	96
1 Zr, 0,1 C	PWC-11	1095	130
10 Hf, 1 Ti	C-103	1095	186
10 Ta, 10 W	SCb-291	1095	220	1095	62
10 W, 10 Hf, 0,1 Y	C-129Y	1315	179	1095	103
28 Ta, 11 W, 0,8 Zr	FS-85	1315	158	1315	83

Niobij ima izvrsnu otpornost na koroziju, naročito u rastaljenim metalima. Kape visokotlačnih svjetiljki s parama natrija izrađuju se od legure Nb-1Zr jer izdržava koroziju induciranu natrijevim parama.

Kemijska postojanost niobija kvalificira ga kao materijal za prevlake na čeličnim ili bakrenim cijevima u kemijskim postrojenjima za rad pri visokim temperaturama. Niskotemperaturna vodljivost Nb-Ti legura i Nb spojeva omogućuje primjene za supervodiče u obliku tankih žica. Niobij pokazuje veliku sklonost reakciji s kisikom iz zraka tako da se pri temperaturama do 200 °C stvara tanki oksidni sloj. Pri višim temperaturama kisik brzo difundira i uzrokuje krhkost. U području viših temperatura niobij reagira i s drugim plinovima - dušikom, vodikom, ugljičnim dioksidom i monoksidom, te s vodenom parom. Zato se, npr. za dijelove propulzijskih sustava i turbina, legura Nb-10Hf-1Ti prevlači slojevima silicida koji sadrže i Cr, Fe i Hf.

9.2 Molibden

Temperatura tališta molibdena je 2610 °C, a karakteristike njegovih legura su sljedeće: visoka čvrstoća i otpornost puzanju te visok modul elastičnosti u području visokih temperatura (tablica 9.4).

Tablica 9.4. Visokotemperaturna svojstva Mo i njegovih legura /25/

Sastav, maseni %	Trgovačka oznaka	Temperatura °C	Vlačna čvrstoća, MPa	Temperatura °C	Statička izdržljivost za 10 h MPa
-	Nelegirani Mo	1000	175	980	50
0,5 Ti, 0,08 Zr, 0,03 C	TZM (MT-104)	1000	600	1315	140
1,2 Ti, 0,3 Zr, 0,1 C	TZC	1000	800	1315	190
1,2 Hf, 0,05 C	MHC (HCM)	1000	800	1315	210
0,5 Zr, 1,5 Hf, 0,2 C	ZHM	1000	800	1400	200
25 W	25W	1000	330
30 W	30W	1000	350	1095	140
5 Re	5Re	1000	400	1650	7
41 Re	41Re	1000	600
47,5 Re	50Re	1000	580	1600	27

Primjene: električni i elektronički dijelovi, rakete i dijelovi zrakoplova, dijelovi visokotemperaturnih peći, alati za toplo oblikovanje, svrdla za bušenje, termoelementi, dijelovi postrojenja za proizvodnju nuklearne energije, korozijski postojani dijelovi, dijelovi peći za taljenje stakla itd.

ASTM norme propisuju specifikacije za gnječene Mo-legure u obliku ploča, limova, traka i folija (B386) odnosno profila, šipki i žica (B387).

9.3 Tantal

Tantal se tali na 2996 °C. Šipke tantala se dobivaju iz praha sinteriranjem, a zatim se kovanjem, valjanjem ili vučenjem oblikuju u poluproizvode. Tijekom oblikovanja nužno je međuzarenje u vakuumu čime se smanjuje otvrdnuće kao posljedica deformiranja.

Najčešći legirni elementi su volfram (npr. legura Ta-7.5W) i niobij (npr. legura Ta-40Nb). U tablici 9.5 navedena su najvažnija visokotemperaturna svojstva Ta i nekih njegovih legura.

Tablica 9.5. Visokotemperaturna svojstva Ta i njegovih legura /25/

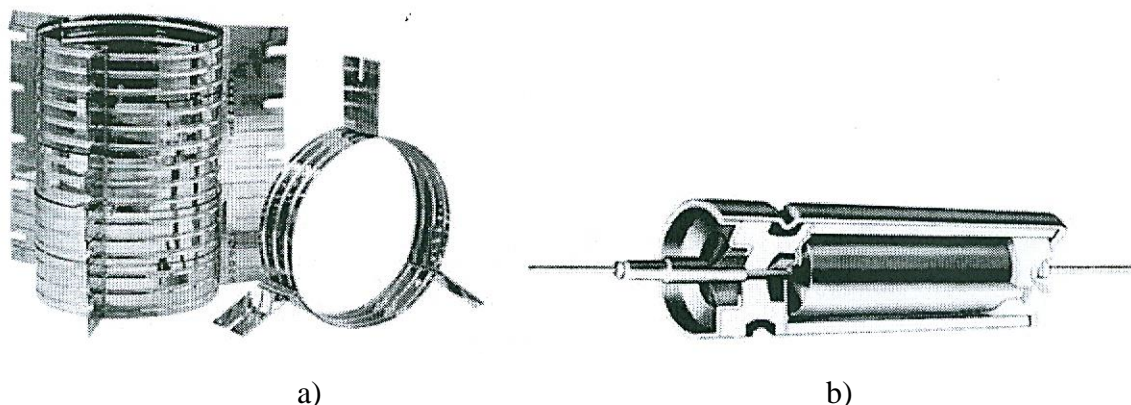
Sastav, maseni %	Trgovačka oznaka	Temperatura °C	Vlačna čvrstoća, MPa	Temperatura °C	Statička izdržljivost za 10 h MPa
-	Nelegirani Ta	1315	59	1315	7
7,5 W	FS-61	25	1140
2,5 W 0,15 Nb	FS-63	95	315
25 W	KBI-6	95	315
10 W	Ta-10W	1315	345	1315	140
8 W, 2 Hf	T-111	1315	255
8 W, 1 Re, 1 Hf, 0,025 C	Astar 811C	1315	275
40 Nb	KBI-40	260	290
37,5 Nb, 2,5 W, 2 Mo	KBI-41	260	515

Tantal nalazi primjenu u kemijskim i procesnim postrojenjima zbog visoke kemijske postojanosti, povoljne čvrstoće i dobre toplinske vodljivosti. Radi visoke cijene to su uglavnom manji dijelovi, kao npr.: kotlovi i kolone, reakcijske i posude pod tlakom, armature, pumpe, ventili, izmjenjivači topline i kondenzatori. Nelegirani tantal je moguće primijeniti za zavarene tlačne spremnike, dijelove cjevovoda kao i oplata spremnika pri temperaturama od –10 °C do

+300 °C. Za visokotlačne spremnike tantal se legira volframom. Kod izmjenjivača topline dolazi do izražaja neosjetljivost tantala na toplinske šokove i toplinski umor.

Čisti tantal vučenjem se može oblikovati u vrlo tanke niti koje služe za žarne niti visokooterećenih svjetiljki, za isparivače uređaja za metalizaciju kao i za kirurški konac.

Značajno područje primjene tantal (u obliku praha, žice i folija) nalazi u električnim kondenzatorima, telekomunikacijskim uređajima, satelitima, računalima, optičkim elementima i ostalim preciznim elementima u elektrotehnici (npr. dijelovi katodnih cijevi). Kod primjene za kondenzatore (slika 9.4) dolaze do izražaja visoka dielektrična konstanta Ta_2O_5 , te ostala izvanredna električna i mehanička svojstva kao i visok kapacitet sveden na volumen.



Slika 9.4. Grijaa tijela od Ta-lima (a) i električni kondenzator od tantala (b) /26/

9.4 Volfram

Volfram ima najviše talište (3410 °C) i najnižu toplinsku rastezljivost od svih visokotaljivih metala te visoku toplinsku i električnu vodljivost (tablica 9.2).

Od volframa se izrađuju žarne niti žarulja, grijači u vakuumskim pećima, anode rendgena i izvori elektrona u pretražnom (skenirajućem) mikroskopu, kontakti i slični dijelovi u elektronici i elektrotehnici. Razvojem i uvođenjem postupaka metalurgije praha i hidrauličkog prešanja danas je moguća proizvodnja i većih dijelova složenijeg oblika namijenjenih prvenstveno visokotemperaturnim primjenama.

Volfram se najvećim dijelom iskorištava u obliku praha volfram-karbida. 15 % od ukupne količine odlazi za legiranje čelika, tvrdih metala i superlegura, a oko 10 % rabi se za masivne dijelove koji služe za izjednačavanja masa u zrakoplovima i vozilima (zbog visoke gustoće koja iznosi 19250 kg/m³).

Zahvaljujući izuzetno visokom talištu podnosi visoka toplinska opterećenja. Postupcima metalurgije praha danas se proizvode žarne niti od volframa koje sadrže i druge elemente poput

kalija, aluminija i silicija, koji produžuju trajnost. Anode i katode elektroničkih i rendgenskih cijevi izrađuju se od volframa uz dodatak torija.

Loša svojstva volframa jesu slaba otpornost na oksidaciju, visoka gustoća i određeni problem pri obradi. Volfram oksidira pri temperaturama višim od 1000 °C, a u temperaturnom području između 1200 °C i 1400 °C struktura postaje krhka. Do 2200 °C zadržava dovoljnu čvrstoću, dok se površinski zaštićen, pri nižim opterećenjima, može primijeniti i do 3000 °C.

U novije doba volframova vlakna se rabe kao ojačala metalnih kompozita. Legure volframa s renijem, hafnijem i ugljikom (W-Re-Hf-C) pripadaju najčvršćim legurama ove skupine tako da su trenutno u naprednoj fazi istraživanja i ocjenjuju se njihove primjene za vlakna za ojačavanje turbinskih lopatica od Ni-superlegure (za povećanje ulazne temperature) te ona za ojačavanje pogonskog sustava svemirskih letjelica.

Termoparovi načinjeni od W-Mo legure sposobni su mjeriti temperature i do 2200 °C.

Tablica 9.6. Visokotemperaturna svojstva W i njegovih legura /25/

Sastav, maseni %	Trgovačka oznaka	Temperatura °C	Vlačna čvrstoća, MPa	Temperatura °C	Statička izdržljivost za 10 h MPa
-	Nelegirani W	1650	120	1650	50
Al, K, Si (ppm)	Doped AKS W	1650	650
1 ThO ₂	W-1%ThO ₂	1650	255
2 ThO ₂	W-2%ThO ₂	1650	205	1650	125
15 Mo	W-15Mo	1650	250	1650	85
4 Re	W-4Re	1650	150		
25 Re	W-25Re	1650	275	1650	85
4 Re, Hf, C	W-4Re-Hf-C	1650	620

9.5 Renij

Talište renija (3180 °C) je po visini na drugom mjestu, odmah iza tališta volframa. Prema gustoći (21040 kg/m³) spada među najteže metale – višu gustoću imaju samo platina, osmij i iridij. Specifični električni otpor je nekoliko puta viši nego kod volframa, a u spoju s ostalim metalima visokog tališta pokazuje značajan termonapon.

U širokom temperaturnom intervalu pokazuje bolju čvrstoću i duktilnost od volframa i molibdena. Ima vrlo visok modul elastičnosti. Izrazito je sklon očvršnuću tijekom hladnog oblikovanja.

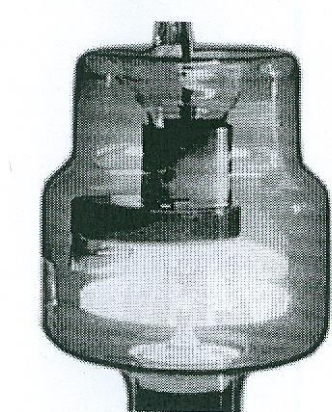
Renij općenito ima izvrsnu kemijsku postojanost - do iznad 500 °C ne oksidira, a iznad 600 °C naglo pada otpornost na oksidaciju.

Legure na osnovi molibdena i volframa s oko 20-30 %Re imaju izvanrednu duktilnost, pa se hladnim valjanjem mogu proizvesti vrlo tanke trake.

Renij i njegove legure rabe se u tehnici mjerenja temperature, elektrotehnici i elektronici, zrakoplovnoj i svemirskoj tehnici.

Neki tipični primjeri primjene jesu:

- termoparovi W25Re-W ili W5Re-W rabe se u pećima za žarenje volframovih žica do 2750 °C;
- grijači elementi u elektrootpornim vakuumskim pećima i u pećima sa zaštitnom atmosferom;
- supravodljiva svojstva Re-Mo legura kod oko 10 K omogućuju njihovu primjenu za namotaje kompaktnih elektromagneta s vrlo jakim poljima;
- od legura W-Re i Mo-Re izrađuju se osjetljivi dijelovi rendgenskih cijevi s rotirajućom anodom (upravljačka mrežica i staza izgaranja - slika 9.5);
- čista Re-žica rabi se za žarnu katodu masenih spektrometara, a traka za izotopni spektrometar jer renij ne reagira s ugljikom stvarajući karbide kao volfram;
- razvijene su lopatice zrakoplovnih turbina od Ni-superlegura s dodacima renija.



Slika 9.5. Rendgenska cijev s rotirajućom anodom – upravljačka mrežica i staza izgaranja od W-Re i Mo-Re legura /27/

10. PAMETNI MATERIJALI

Područje znanosti i inženjerstva materijala započelo se razvijati prije nekoliko desetljeća s naglaskom na konstrukcijskim materijalima. Budući da je njihov razvoj danas već prilično iscrpljen, a istovremeno se intenziviraju potrebe za novim materijalima funkcionalnih svojstava težište znanosti i inženjerstva materijala polako se premješta s konstrukcijskih na inovativne funkcionalne materijale.

Jednu od skupina funkcionalnih materijala čine pametni materijali - materijali koji imaju sposobnost osjeta određenog podražaja i posljedičnog odgovora na točno određen način. Postoji nekoliko skupina materijala koji pod utjecajem vanjskih podražaja mijenjaju oblik i dimenzije, a to su feromagnetni (FM) i feroelektrični (FE) materijali, piezoelektrici (PE) te slitine s efektom prisjetljivosti oblika (SEPO), tablica 10.1.

Tablica 10.1. Pametni materijali i njihove značajke /29/

	Feromagnetni materijali	Feroelektrični materijali	Piezoelektrični materijali	Slitine s efektom prisjetljivosti oblika
Efekt	magnetostrikcija	elektrostrikcija	piezoelektrični efekt	pseudoelastičnost, jednosmjerni/ dvosmjerni efekt
Vrsta materijala	keramike, metali	keramike	keramike, polimeri	metali (neke keramike)
Iznos promjene oblika	~ 0,1%	< 0,1%	< 1%	< 10%
Inicijacija	magnetno polje	električno polje	električno polje	temperatura, naprezanje, deformacija
Fazna transformacija	+	+	-	+
Histereza	uska	uska	uska	široka
Primjeri materijala	TbFe ₂	Pb ₃ MgNb ₂ O ₉ , BaTiO ₃	Pb(Zr, Ti)O ₃ , PVDF	NiTi, CuZn, CuAl

Feromagnetni materijali mijenjaju oblik pod utjecajem vanjskog magnetnog polja, feroelektrični i piezoelektrični djelovanjem električnog polja, dok kod slitina s efektom prisjetljivosti oblika promjena može biti inducirana djelovanjem naprezanja, deformacije i/ili temperature. Nastupajući

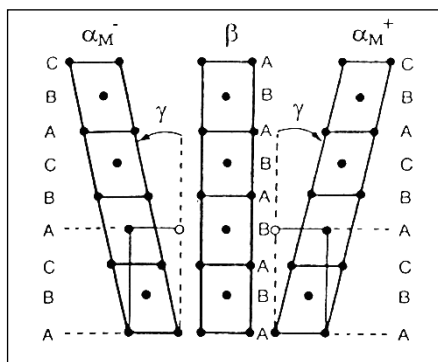
efekti redom su poznati kao magnetostrikcija, elektrostrikcija, piezoelektričnost te pseudoelastičnost (superelastičnost), jednosmjerni efekt (pseudoplastičnost) i dvosmjerni efekt.

10.1 Slitine s efektom prisjetljivosti oblika

Slitine s efektom prisjetljivosti oblika, skraćeno SEPO (*engl. Shape Memory alloys, SMA*) predstavljaju relativno nove materijale specifičnih svojstava kao rezultat ciljanih znanstvenih istraživanja. Već 1956. godine opisana su neka posebna svojstva β -CuZn slitine, a 1969. godine i β -NiTi slitine. Proizvodnja i primjena ovih slitina započela je 1975. godine.

Osnovni preduvjet za prisutnost efekta prisjetljivosti oblika je bezdifuzijska reverzibilna fazna pretvorba (transformacija) poznata pod imenom martenzitna pretvorba. Budući da je ova pretvorba osnovni mehanizam kaljenja čelika, čovjek je koristi već više od 3500 godina. Međutim, prvi put je znanstveno opisana prije u znanstvenom radu Adolfa Martensa (1850.-1914.) po komu je i dobila ime.

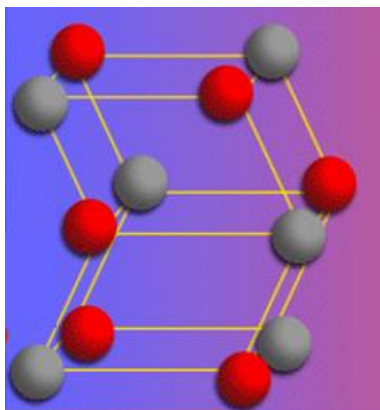
Transformacija austenita (visokotemperaturne faze) s oznakom $\beta(\gamma)$ u martenzit (niskotemperaturnu fazu) s oznakom α_M i obrnuto odvija se bez prisutnosti difuzijskih procesa te se promjena kristalne strukture ostvaruje istovremenim premještanjem svih atoma putem homogenog smicanja, slika 10.1.



Slika 10.1. Martenzitna pretvorba smicanjem rešetke za smični kut $\gamma/30^\circ$

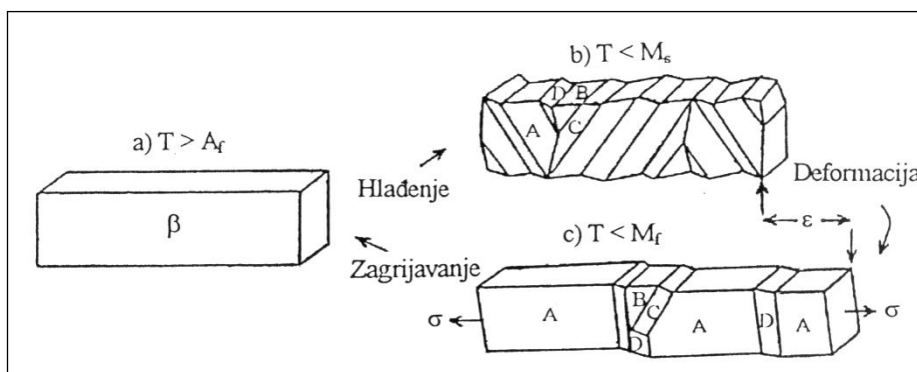
Da bi se ostvarila promjena kristalne strukture potrebna je velika smična deformacije rešetke (*engl. lattice variant deformation*). Smicanjem rešetke odnosno istovremenim pomakom svih atoma dolazi do promjene u načinu njihova slaganja. Ovisno o smjeru smicanja formiraju se različito usmjereni martenzitni kristali (α_M^- , α_M^+). Budući da promjena kristalne građe rezultira značajnom elastičnom deformacijom između izvornog i novoformiranog kristala što može usporiti ili zaustaviti daljnju pretvorbu nužno je kompenzirati distorziju rešetke i razgraditi nastala naprezanja putem samoprilagođavajućeg mehanizma martenzitnog formiranja. Ovaj

mehanizam podrazumijeva unutarnju plastičnu deformaciju martenzitnih kristala, bez promjene kristalne rešetke, koja se ostvaruje klizanjem ili dvojčenjem, slika 10.2.



Slika 10.2. Udvojčena martenzitna struktura /31/

Na taj se način hlađenjem austenita, bez djelovanja unutarnjih ili vanjskih napreznja, formiraju različito usmjerena područja martenzitne strukture čime se kompenzira distorzija kristalne rešetke i reduciraju napreznja uvedena pretvorbom, slika 10.3.

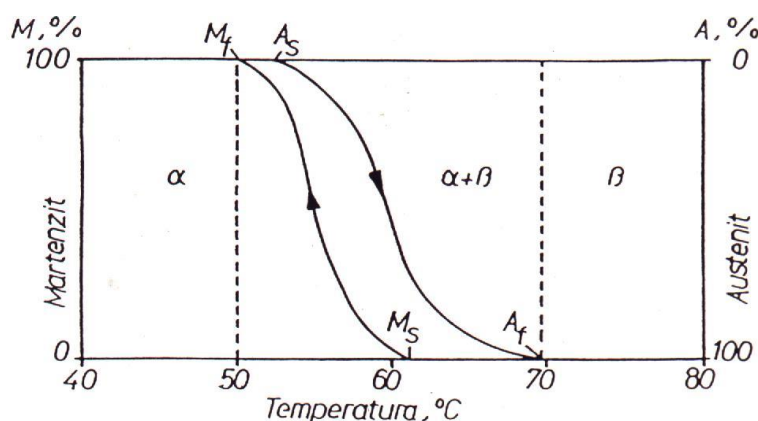


Slika 10.3. Shematski prikaz martenzitne pretvorbe: a) kristal β -faze, b) hlađenjem formirana samoprilagođavajuća udvojčena područja martenzitnih kristala (A, B, C, D), c) dominacija varijante A u prisutnosti napreznja /32/

Budući da transformacija austenita u udvojčeni martenzit rezultira zanemarivom makroskopskom promjenom oblika ovaj martenzit se naziva samoprilagođavajućim martenzitom. Promjena oblika nastupa pod djelovanjem napreznja ili deformacije kada dolazi do reorijentacije udvojčenog martenzita u neudvojčeni odnosno do rasta povoljno orijentiranih

područja uz istovremeno smanjenje nepovoljno orijentiranih martenzitnih kristala što rezultira promjenom dimenzija (ϵ) uslijed dominacije varijante A.

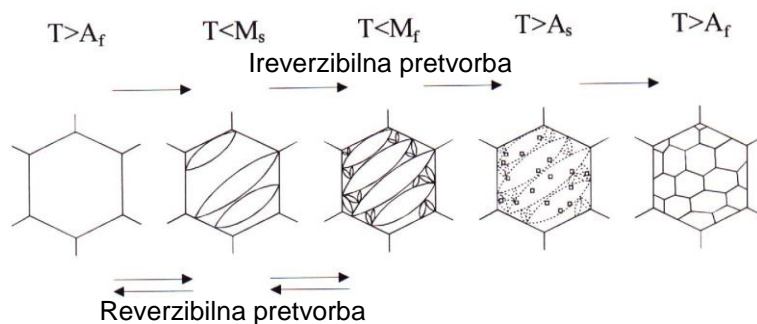
Na slici 10.4 prikazan je uobičajeni način karakterizacije anizotermne toplinski inducirane austenitno martenzitne transformacije karakteristične za SEPO materijale. Martenzitna reakcija nastupa hlađenjem od M_s (engl. *martensite start*) do M_f temperature (engl. *martensite finish*), a austenitna transformacija zagrijavanjem unutar područja temperatura A_s (engl. *austenite start*) do A_f (engl. *austenite finish*).



Slika 10.4. Krivulje anizotermne martenzitne i austenitne pretvorbe /33/

Martenzitna reakcija se može potaknuti i na temperaturi većoj od M_s ali ne toplinskim putem već samo vanjskim naprezanjem (naprezanjem inducirani martenzit) ili plastičnom deformacijom (plastičnom deformacijom inducirani martenzit).

Da bi materijal višestruko mijenjao oblik austenitno martenzitna pretvorba mora biti kristalografski reverzibilna tj. povratnom pretvorbom, tijekom zagrijavanja, bez pogreške se mora uspostaviti izvorni austenitni kristal pri čemu uvedena deformacija iščezava, a materijal poprima visokotemperaturni oblik.



Slika 10.5. Shematski prikaz reverzibilne i ireverzibilne martenzitne pretvorbe /34/

U slučaju reverzibilne pretvorbe (slika 10.5) povratna reakcija tijekom zagrijavanja odvija se smičnom deformacijom suprotnog smjera čime se uklanjaju martenzitni kristali slijedom suprotnim onomu kod formiranja. Nije potrebna nova nukleacija β -faze kao u slučaju ireverzibilne pretvorbe.

Danas je poznato niz fizikalnih čimbenika koji potpomažu reverzibilnost martenzitne reakcije, a time i prisjetljivosti oblika:

- 1) odsutnost difuzijskih procesa u temperaturnom području pretvorbe: $\Delta T = A_f - M_f$;
- 2) minimalna promjena volumena (ΔV) tijekom $\beta \leftrightarrow \alpha_M$ pretvorbe;
- 3) velika smična deformacija rešetke γ ;
- 4) kristalografska uređenost β -faze;
- 5) unutarnja plastična deformacija α_M -kristala bez promjene kristalne rešetke;
- 6) odsutnost magnetne pretvorbe tijekom strukturne transformacije.

U tablici 10.2 prikazani su neki legirni sustavi s prisjetljivošću oblika.

Tablica 10.2. Legirni sustavi s efektom prisjetljivosti oblika /35/

Visokotemperaturna faza	Kristalna pretvorba $\beta(\gamma) \leftrightarrow \alpha_M$	ΔV	Magnetna stanja $\beta(\gamma) \leftrightarrow \alpha_M$
β -CuZnX	BCC \leftrightarrow gusto slagana rešetka	≈ 0	p \leftrightarrow p
β -NiTiX	BCC \leftrightarrow gusto slagana rešetka	≈ 0	p \leftrightarrow p
γ -FeNiX	FCC \leftrightarrow BCC, BCT	+0,03	p \leftrightarrow f
γ -FeNiCoX	FCC \leftrightarrow BCC, BCT	< +0,02	f \leftrightarrow f
γ -FeMnX	FCC \leftrightarrow HCP	-0,01	p \leftrightarrow af

Što se tiče Fe-slitina one su danas još nedovoljno istražene pa je i njihova primjena relativno mala.

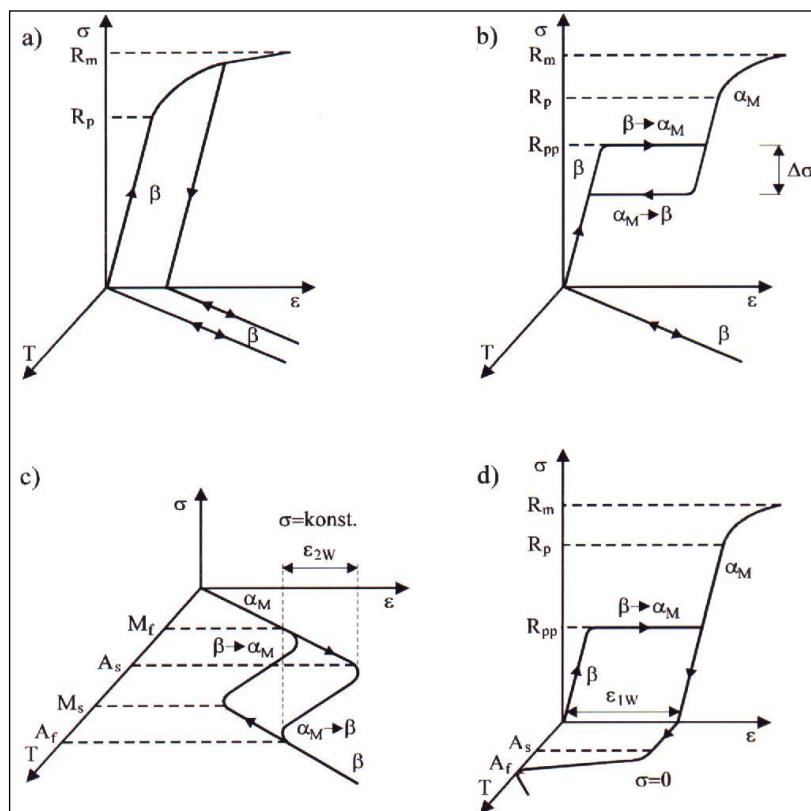
Najviše korišteni SEPO materijali jesu slitine na bazi NiTi, nazvane Nitinol po laboratoriju gdje su otkrivene (engl. Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory). NiTi slitine općenito posjeduju odličnu biokompatibilnost, što omogućuje primjene u medicini, relativno velik efekt prisjetljivosti oblika te visoku čvrstoću, otpornost toplinskom i mehaničkom umoru, korozijsku postojanost, ali je njihova cijena u finalnom obliku relativno visoka.

Za otkriće efekta prisjetljivosti oblika kod Nitinola zaslužan je američki znanstvenik William J. Buehler koji je sasvim slučajno otkrio ovaj efekt dok je radio u *Naval Ordnance Laboratory*-ju u White Oaku u Marylandu. Tijekom jednog sastanka prezentirao je traku od

NiTi slitine koja je više puta savijana. Jedan od prisutnih znanstvenika, Dr. David S. Muzzey, slučajno je zagrijao traku upaljačem pri čemu se ona ispravila u prvobitni oblik. Otkrićem ovog ponašanja značajno je poraslo zanimanje za ovu skupinu materijala.

Danas se intenzivno provode istraživanja i na drugim slitinama prvenstveno bakrenim koje predstavljaju ekonomičniju alternativu Nitinolu u mnogobrojnim tehničkim primjenama gdje nije presudna biokompatibilnost. Osim što su jeftinije ove slitine se jednostavnije tale, imaju visoku električnu i toplinsku vodljivost, ali i nižu čvrstoću te više naginju pojavi umora od NiTi slitina. Postojeće Cu-slitine s prisjetljivošću oblika razvijene su iz tri binarna legirna sustava: CuZn, CuAl i CuSn. U primjeni se većinom nalaze dvije vrste trokomponentnih slitina: CuZnAl i CuAlNi.

Slitine s prisjetljivošću oblika posjeduju sposobnost relativno velike reverzibilne deformacije ukoliko su izložene djelovanju naprezanja, plastične deformacije i/ili temperature, slika 10.6.



Slika 10.6. Ponašanje SEPO materijala u uvjetima naprezanja, deformacije i temperature /30/

- a) ponašanje konvencionalnog materijala; b) pseudoelastičnost;
- c) dvosmjerni efekt; d) jednosmjerni efekt (pseudoplastičnost)

Dijagram na slici 10.6a) opisuje poznato ponašanje uobičajenog inženjerskog materijala (čelik, Al-slitina i sl.) koji se pod djelovanjem naprezanja isprva deformira elastično, a potom i

plastično. Kod rasterećenja odmah iščezava elastična deformacija, a u materijalu ostaje trajno prisutna plastična deformacija. Promjenom temperature mijenja se duljina materijala u skladu s koeficijentom toplinskog istezanja.

Pseudoelastični (superelastični) materijal deformira se pod djelovanjem naprezanja prvo čisto elastično, a potom i pseudoelastično zbog mehanički inducirane $\beta \Rightarrow \alpha_M$ pretvorbe, slika 10.6b). Uvedena pseudoelastična deformacija razgrađuje se rasterećenjem uz histerezu naprezanja $\Delta\sigma$.

Karakteristika jednosmjernog efekta (1W) ili pseudoplastičnosti (slika 10.6d) jest prividna plastična deformacija ε_{1W} koja se javlja pri naprezanju R_{pp} (pseudo-granica razvlačenja). Budući da se radi o deformaciji koja je posljedica mehanički inducirane transformacije $\beta \rightarrow \alpha_M$ ($M_s < T < A_s$) ili promjene $\alpha_M^- \rightarrow \alpha_M^+$ ($T < M_f$) zagrijavanjem slitine iznad A_f slijedi povratna pretvorba, $\alpha_M \rightarrow \beta$, kada materijal poprima prvotni oblik.

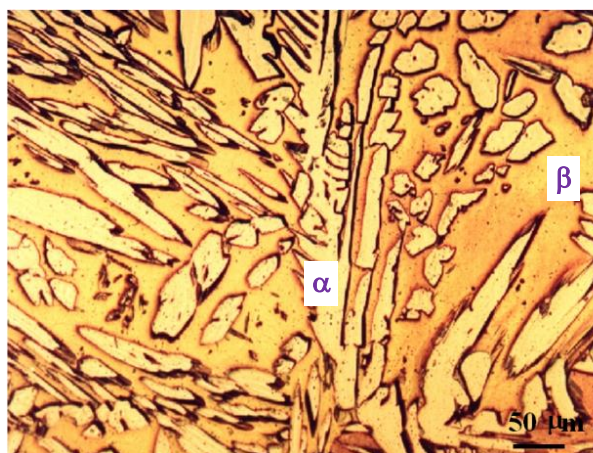
Dvosmjerni efekt (slika 10.6c) ima za posljedicu reverzibilnu deformaciju iniciranu isključivo promjenom temperature. Promjena oblika ostvaruje se hlađenjem između M_s i M_f temperature, a prvotni oblik se uspostavlja zagrijavanjem iznad A_f temperature. Promjene dimenzija nastupaju u relativno uskom temperaturnom području unutar 20 do 30 °C.

Za dvosmjerni efekt potrebna je vježba (*engl. training*) koja omogućuje da se promjena oblika odvija bez djelovanja naprezanja, isključivo promjenom temperature. Dvosmjernu promjenu oblika izazivaju unutarnja naprezanja koja vladaju između grupa dislokacija. Ona se unose ponovljenim lokalnim deformiranjem s naprežanjem višim od granice razvlačenja. Uzorak se višestruko deformira u smjeru željenih promjena oblika dok ne "nauči" svoju zadaću. Oblikovanje se može provesti na temperaturi višoj od A_f kada je slitina austenitna ili na temperaturi nižoj od M_f (100% martenzit). Poslije slijedi promjena oblika potaknuta samo promjenom temperature.

Očito je da kod slitina s efektom prisjetljivosti oblika egzistiraju osim reverzibilne elastične (ε_e) i toplinske deformacije (ε_T) te ireverzibilne plastične deformacije (ε_p) i tri posve nove komponente deformacije reverzibilnog karaktera: pseudoelastična (ε_{pe}), pseudoplastična (ε_{1W}) i deformacija dvosmjernog efekta (ε_{2W}) pa ukupna deformacija SEPO materijala slijedi iz izraza:

$$\varepsilon_{uk}(\sigma, T) = \varepsilon_e(\sigma) + \varepsilon_{pe}(\sigma) + \varepsilon_p(\sigma) + \varepsilon_{pp}(\sigma, T) + \varepsilon_T(T) + \varepsilon_{2W}(T).$$

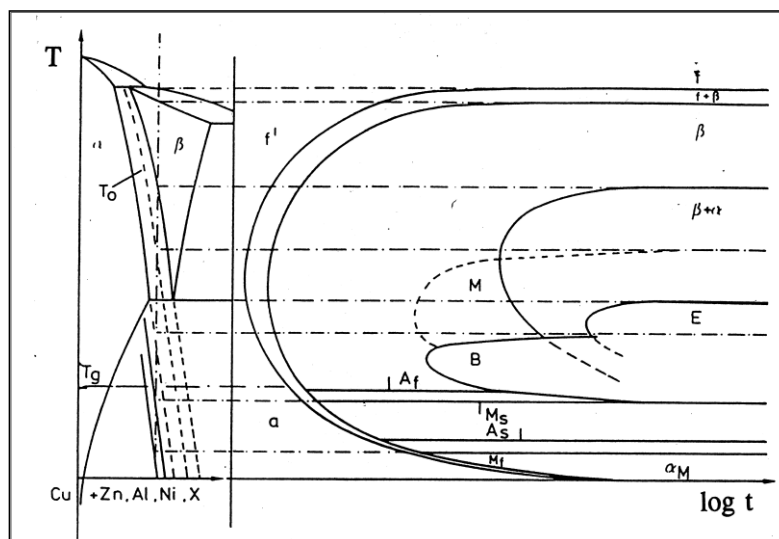
Slitine s efektom prisjetljivosti oblika zahtijevaju precizno podešen kemijski sastav jer su pretvorbene temperature koje imaju signifikantan utjecaj na eksploatacijske karakteristike slitine vrlo osjetljive već na male promjene sastava. Stoga se zahtijeva točnost legiranja veća od 0,1 %, a atomi legiranih elemenata moraju biti jednoliko raspoređeni u osnovnoj rešetki bez prisustva bilo kakvih segregacija. Mikrostruktura SEPO materijala u principu mora biti monofazna: austenitna ili martenzitna. U lijevanom stanju SEPO materijali često su heterogeni te ih treba prikladnom toplinskom ili toplinsko-mehaničkom obradom dovesti u monofazno austenitno ili martenzitno područje.



Slika 10.7. Mikrostruktura lijevane CuZnAl slitine /31/

Na slici 10.7 prikazana je višefazna struktura lijevane CuZnAl slitine sastavljene od smjese α - i β -kristala. α -kristali mješanci posjeduju kao i bakar plošno centriranu kubičnu kristalnu rešetku (FCC), a β -kristali prostorno centriranu kubičnu rešetku (BCC).

Postupak zagrijavanja SEPO materijala u područje austenitne strukture (β) naziva se betatizacija. Kod binarnih NiTi-slitina betatizacija nije problem budući da je austenitna faza stabilna i kristalografski uređena sve do temperature tališta. Kod CuZn-slitina parametri toplinske ili termomehaničke obrade odabiru se iz dijagrama stanja i TTT dijagrama za ove slitine, slika 10.8. Slitina se mora toplinski obraditi pri visokoj temperaturi u području gdje se javlja neuređena, reverzibilno transformabilna visokotemperaturna austenitna struktura nakon čega slijedi gašenje kojim se onemogućuju nepoželjne reakcije čvrstog stanja u obliku "masivne" (M), bainitne (B) i eutektoidne (E) reakcije te precipitacije. Na taj se način postiže monofazna austenitna struktura sposobna za reverzibilnu transformaciju.



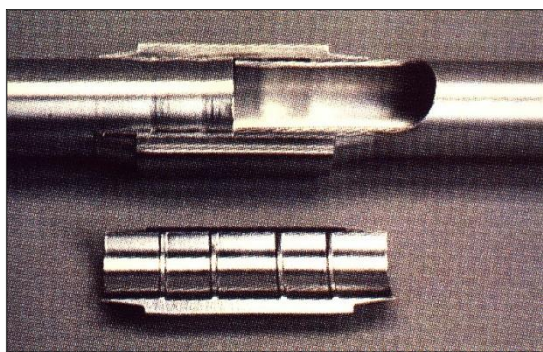
Slika 10.8. Dijagram stanja i TTT dijagram za CuZnX-slitine /36/

SEPO materijali posjeduju široko područje primjene, posebice u tehnici i medicini, tablica 10.3.

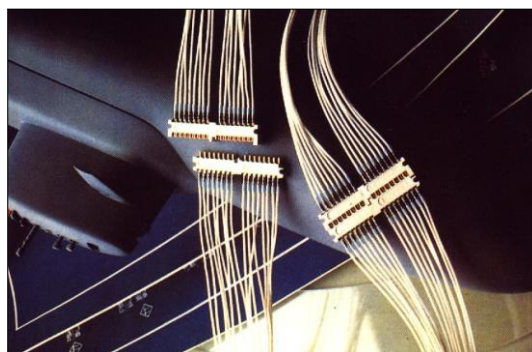
Tablica 10.3. Područja primjene SEPO materijala /37/

Efekt prisjetljivosti oblika	Jednosmjerni efekt	Dvosmjerni efekt	Pseudoelastičnost
Učvršćenje/spajanje	- spajanje cijevi - razdvojno zakivanje		- brtvila - okviri za naočale
Regulacija		- ventilski razvod - zaštita od topline ili hladnoće	
Motorna vozila		- zatvoreni sistemi - otvaranje svjetla za maglu - zvučna izolacija	- slitine s visokim dekrementom prigušenja
Obrada podataka	- utični spojevi	- magnetno memoriranje podataka - sustav glava/disk	
Energija/motor		- termogeneratorski agregati - upravljanje solarnim ćelijama	
Automatizacija		- dijelovi robota - manipulatori - prihvat alata	
Medicina	- implantati - stentovi (potpornji)	- upravljanje endoskopom	- zubne spojnice
Tekstilna industrija	- ukruta odjeće		- nadomjestak za gumu

Najpoznatiji primjer jednosmjernog efekta jest spajanje cijevi, slika 10.9a). Spojnica od SEPO materijala pothlađuje se ispod M_f temperature (100 % martenzit), proširuje i natakne na cijevi koje treba spojiti. Zagrijavanjem na radnu temperaturu $T > A_f$ (100 % austenit) spojnica se "prisjeća" početnog oblika i svojim stezanjem ostvaruje čvrsti mehanički spoj. Na istovjetan način, uz pomoć jednosmjernog efekta, mogu se ostvariti i drugi mehanički ili električni spojevi u elektronici, slika 10.9b).



a)

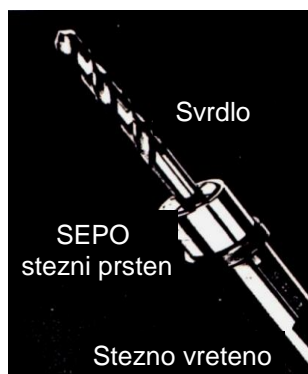


b)

Slika 10.9. Primjena jednosmjernog efekta /30/

a) spajanje cijevi; b) spajanje električnih kontakata

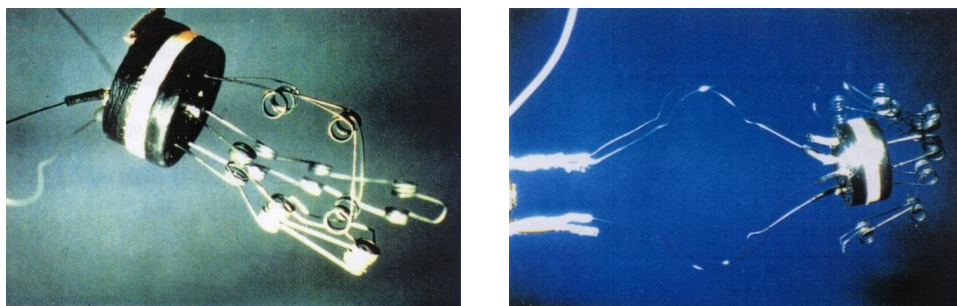
Slika 10.10 prikazuje rastavljivi spoj svrdla i steznog vretena koji također funkcioniра na osnovi jednosmjernog efekta.



Slika 10.10. Rastavljivi spoj svrdla i steznog vretena /38/

Za ovu primjenu prsten od SEPO materijala hladi se u tekućem dušiku ($T < M_f$) i pseudoplastično deformira te tako raširen navlači preko prorezanog steznog vretena. Zagrijavanjem na temperaturu veću od A_f prsten se prisjeća izvornog oblika i steže svrdlo. Nakon što se svrdlo potroši nije potrebno zamijeniti cijeli alat već samo ohladiti prsten čime se on širi i omogućuje umetanje novog svrdla.

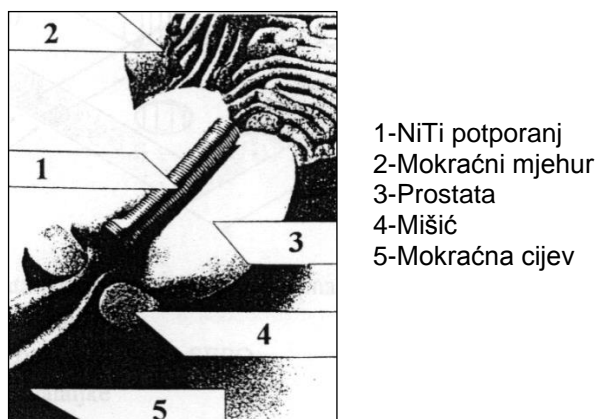
Od ovih se slitina uspješno može načiniti robot koji izvodi pokrete bez ikakvih elektromotornih ili pneumatskih pogona, slika 10.11.



Slika 10.11. Hvataljke robota dvosmjerne prisjetljivosti /30/

Hvataljke robota ostvaruju ciljano gibanje koristeći dvosmjerni efekt iniciran grijanjem (elektro otporno zagrijavanje) odnosno hlađenjem. Time se smanjuje potreba za elementima kakvi su uobičajeni u robotici što značajno doprinosi sigurnosti, smanjenju dimenzija i težine te potrošnji energije. Među ostalim eliminira se i potreba za podmazivanjem što je posebno važno u svemiru gdje konvencionalni mehanizmi podmazivanja kakvi su poznati na Zemlji često zakazuju.

Široku primjenu NiTi slitine nalaze i u medicini. Kao primjer često se navodi potporanj za prostatu (slika 10.12) koji se koristi u slučaju njenog povećanja i otežanog mokrenja.

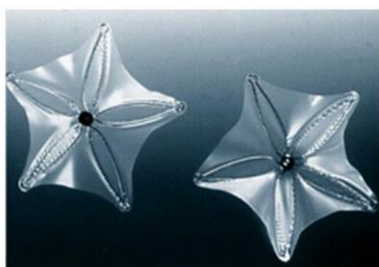


Slika 10.12. Potporanj za prostatu /38/

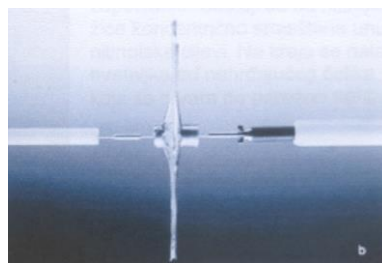
Potporanj u obliku spiralne opruge uvodi se kroz mokraćnu cijev u prostatu pri $T < M_f$ kada je on u martenzitnom stanju mekan i podatan. Proširenje potpornja ostvaruje se austenitnom pretvorbom malo iznad temperature ljudskog tijela ($A_s = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$). Stoga se opruga ispire tekućinom zagrijanom na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, uslijed čega se širi i proširuje otvor mokraćnog mjehura. Ako je u bilo kojem trenutku

potporanj potrebno izvaditi dovoljno je konzumirati hladnu otopinu kuhinjske soli ($\approx 10^{\circ}\text{C}$) čime se inducira martenzitna pretvorba i potporanj (opruga) se steže.

Od NiTi slitina uspješno se izrađuju i drugi elementi poput "kišobrana" koji proširuju krvnu žilu na mjestu suženja te zatvaraju oštećena područja tkiva. Za neinvazivni zahvat širenja krvnih žila koriste se kišobrani načinjeni od pet SEPO petlji između kojih je razapeta mikroporozna mrežica, slika 10.13a). Zatvoreni kišobran, u martenzitnom stanju, uvodi se u krvnu žilu i pozicionira na mjestu suženja. Pri temperaturi ljudskog tijela nastupa austenitna pretvorba i širenje kišobrana čime se poboljšava protok krvi na mjestu suženja. Na sličan način zatvaraju se i rupice na stijenci pretklijetke srca. Dva SEPO kišobrana smještaju se svaki s jedne strane oštećenog područja tkiva čime nastaje "zakrpa" koja uspješno zatvara oštećeno mjesto, slika 10.13b).



a)



b)

Slika 10.13. Nitinol kišobrani dvosmjerne prisjetljivosti za proširenje krvnih žila i zatvaranje oštećenog područja tkiva /39/

Nitinol pseudoelastične prisjetljivosti vrlo se često rabi za izradu različitih ortopedskih i ortodontskih pomagala. Slika 10.14 prikazuje razmaknice kralježaka, a slika 10.15 spojnice koje se koriste pri ispravljanju zubi.



Slika 10.14. Razmaknica kralježaka u martenzitnom stanju (lijevo)

i pseudoelastično deformirana (desno) /39/



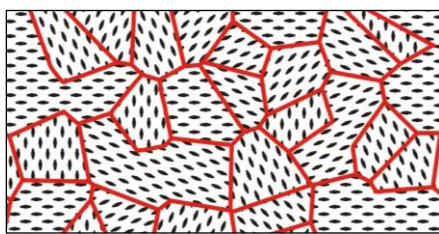
Slika 10.15. Pseudoelastične zubne spojnice /40/

Zubna spojnica navlači se na zube u pseudoelastičnom stanju te nakon njenog namještanja nisu potrebna nikakva dotezanja kao kod klasičnih spojnica, već kako se zubi ispravljaju spojnica se prisjeća izvornog oblika i na zube djeluje uvijek jednakom silom.

Ovo su bili samo neki primjeri korištenja slitina s efektom prisjetljivosti oblika čija je primjena danas vrlo raširena, posebice u industrijski najrazvijenijim zemljama svijeta (SAD, Japan, Njemačka).

10.2. Feromagnetni materijali

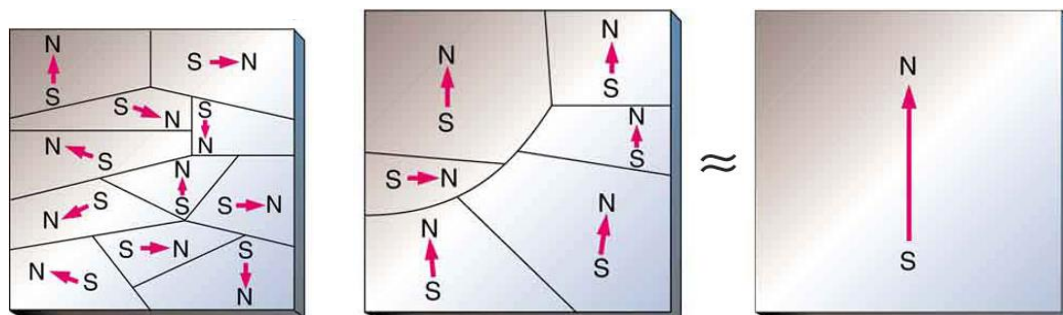
Feromagnetni materijali su magnetni materijali koji imaju magnetne momente svih atoma ili iona orijentirane u istom smjeru. Područje u kojem svi atomi (ioni) imaju magnetni moment u istom smjeru naziva se feromagnetna domena, slika 10.16. Primjeri feromagnetnih materijala su željezo (Fe), kobalt (Co), nikal (Ni) i gadolinij (Gd).



Slika 10.16. Feromagnetne domene s jednako usmjerenim magnetnim momentima susjednih atoma ili iona /41/

Zbog tendencije usmjeravanja magnetnog momenta uzduž određene kristalne osi domene su obično manje od kristalnog zrna tako da zrno može sadržati više domena.

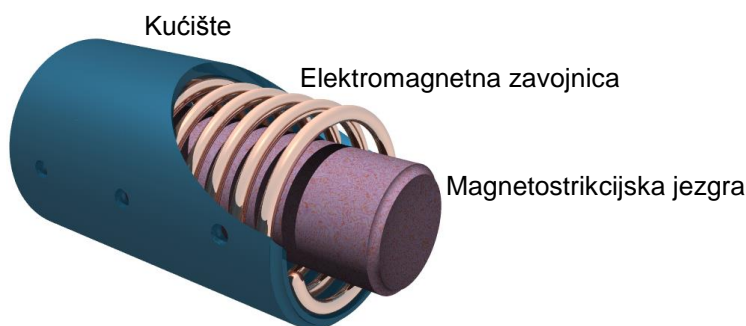
Jedno od specifičnih ponašanja feromagnetnih materijala je pojava magnetostrikcije. Magnetostrikcija se odnosi na promjenu dimenzija feromagnetnog materijala pod djelovanjem vanjskog magnetnog polja, slika 10.17.



Slika 10.17. Promjena dimenzija feromagnetnog materijala inducirana magnetnim poljem /42/

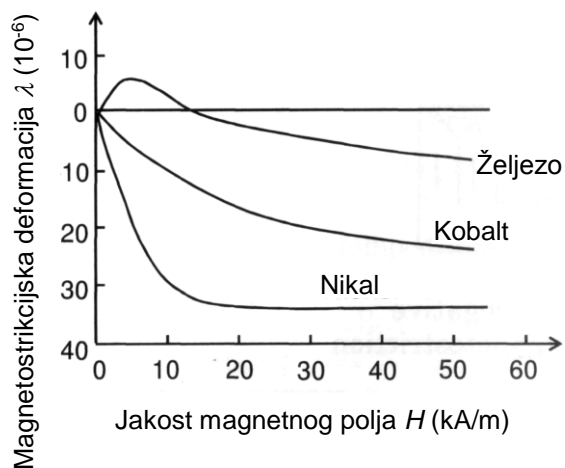
Kada na feromagnetni materijal ne djeluje magnetno polje magnetni momenti različitih domena se međusobno poništavaju, dok se u prisutnosti magnetnog polja domene usmjeravaju tj. povoljno orijentirane domene s magnetnim momentima u smjeru polja rastu, a one druge iščezavaju što rezultira promjenom dimenzija.

Na taj način magnetna se energija pretvara u mehaničku što omogućuje funkciju aktuatora (pokretača), slika 10.18.



Slika 10.18. Elektromagnetni pretvornik /41/

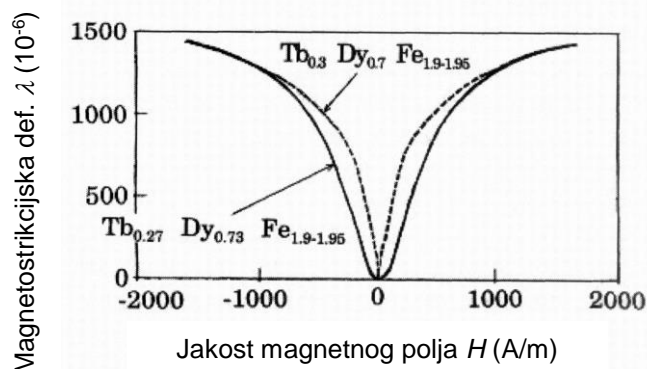
Dimenzijska promjena kod magnetostricije je reverzibilna. Magnetostricijaska deformacija može biti pozitivna (ekspanzija, širenje) i negativna (kontrakcija, sabijanje). Na slici 10.19 prikazana je ovisnost deformacije o magnetnom polju za željezo, kobalt i nikel.



Slika 10.19. Ovisnost magnetostricijске deformacije o magnetnom polju /43/

Male magnetostricijске deformacije koje pokazuju prijelazni metali (Fe, Co, Ni) nisu prikladne za pokretače (aktuatore). Veće magnetostricijске deformacije pokazuju elementi rijetkih zemalja poput samarija (Sm), terbija (Tb) i disprozija (Dy). S druge strane oni imaju nisku Curievu temperaturu (< 240 K) tako da su na sobnoj temperaturi paramagnetni bez

sposobnosti magnetostrikcije. Niska Curieva temperatura ovih elemenata može se ublažiti legiranjem s prijelaznim metalom čime nastaje intermetalni spoj. Takvi intermetalni spojevi su primjerice: SmFe_2 (samfenol), TbFe_2 (terfenol) i DyFe_2 . Ternarna legura sastava $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$ poznata još i kao Terfenol-D pokazuje najveću magnetostrikcijsku deformaciju među svim komercijalno razvijenim materijalima, slika 10.20.

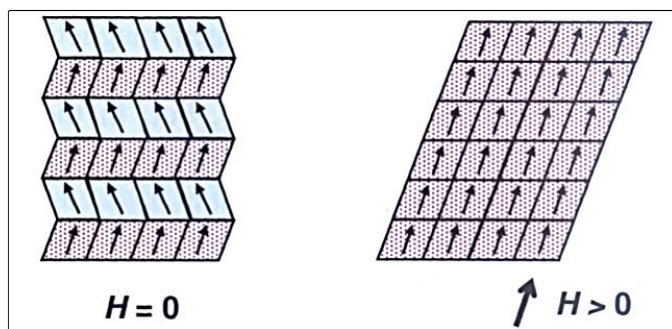


Slika 10.20. Ovisnost magnetostrikcijske deformacije (λ) o magnetnom polju (H) /43/

Povezani fenomen je naprezanjem inducirana promjena magnetizacije. Ova pojava poznata je kao Villari efekt ili inverzni (obrnuti) magnetostrikcijski efekt. Njime se mehanička energija pretvara u magnetnu i može se koristiti za osjetnike (senzore) naprezanja. Villari efekt se po potrebi rabi u mikrofonomima za osjetnike zvučnih valova.

10.2.1 Feromagnetna prisjetljivost oblika

Feromagnetna prisjetljivost oblika (*engl. ferromagnetic shape memory, FSM*) karakteristična je za materijale koji pokazuju reverzibilnu magnetostrikcijsku promjenu dimenzija. Ovaj se efekt najčešće odnosi na deformaciju martenzitne faze pod djelovanjem magnetnog polja. Polje uzrokuje usmjeravanje magnetnih momenata kristala dvojnika tako da područja s magnetnim momentima u smjeru polja rastu sve dok ne postanu dominantna, slika 10.21.



Slika 10.21. Efekt feromagnetne prisjetljivosti oblika /43/

Usmjeravanjem magnetnih momenata dolazi do promjene dimenzija poznate kao magnetoelastična deformacija. Kako se radi o reverzibilnom efektu deformacija iščezava po prestanku magnetnog polja i materijal se vraća u početni oblik. Feromagnetna prisjetljivost oblika može se koristiti za pokretače (aktuatore) upravljane magnetnim poljem. Primjeri legura feromagnetne prisjetljivosti su Ni_2MnGa , FePd i Fe_3Pt .

LITERATURA

- /1/ ...Guide to Selecting Engineered Materials, ASM International, Materials Park Ohio, 1990.
- /2/ M. Novosel, D. Krumes: Posebni čelici, Sveučilište J. J. Strossmayer u Osijeku, 1998.
- /3/ T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu (6. izdanje), 2011.
- /4/ T. Filetin: Izbor materijala pri razvoju proizvoda, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2000.
- /5/ HRN EN 10216-2:2014 Bešavne čelične cijevi za tlačne namjene -- Tehnički uvjeti isporuke -- 2. dio: Cijevi od nelegiranih i legiranih čelika s utvrđenim svojstvima pri povišenim temperaturama
- /6/ F.C. Campbell: Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials, Elsevier, 2006.
- /7/ K. Grilec: autorizirana predavanja iz stručnog seminara *Materijali*, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2006.
- /8/ M. J. Donachie, S. J. Donachie: Superalloys – a technical guide (Chapter 1: Superalloys for High Temperatures – a Primer; Chapter 3: Understanding Superalloy Metallurgy), ASM International , Ohio, 2002.
- /9/ D. Ćorić, T. Filetin: Materijali u zrakoplovstvu, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- /10/ M. Franz: Mehanička svojstva materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1998.
- /11/ R. Schafrik, R. Sprague: Gas Turbine Materials, časopis Advanced Materials & Processes, Vol.162, 3, 2004.
- /12/ Časopis: Advanced Materials&Processes, Vol.158, 2, 1999.
- /13/ T. Aleksandrov Fabijanić: Titan i njegove legure, seminarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2006.
- /14/ ASM Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Volume 2, ASM, Ohio, 1990.

- /15/ J. Sieniawski, W. Ziaja, K. Kubiak and M. Motyka: Microstructure and Mechanical Properties of High Strength Two-Phase Titanium Alloys, Intech Open Science, 2013.
<http://www.intechopen.com> (preuzeto 18.02.2014.)
- /16/ B. Smith: The Boeing 777, Advanced Materials&Processes, Vol.161, 9, 2003.
- /17/ Časopis: Advanced Materials&Processes Vol.166, 6, 2008.
- /18/ K.-H. Rendigs: Current Aircrafts Metal Technologies, Airbus;
<http://www.polishengineers.org> (preuzeto 11.10.2011.)
- /19/ <http://www.newworldencyclopedia.org> (preuzeto 04.05.2014.)
- /20/ <http://www.titan-marine-hardware.com> (preuzeto 08.09.2006.)
- /21/ M. Donachie: Bimedical Alloys, Advanced Materials&Processes, Vol.157, 7, 1998.
- /22/ C. Leyens, M Peters: Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.
- /23/ <http://www.hotelsinscotland.org> (preuzeto 20.03.2014.)
- /24/ T. Filetin: Materijali visokog tališta i posebnih fizikalnih svojstava, Zbornik radova međunarodnog savjetovanja MATRIB 2001, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2001
- /25/ ASM Handbook Heat-Resistant Materials, Speciality Handbook, ASM, Ohio, 1997.
- /26/ E. Meckelburg: Mit Sondermetallen Marktlücken schliessen, Ingenieur-Werkstoffe 4, Nr. 5, 1992.
- /27/ ... Nischenmetall Rhenium, Ingenieur-Werkstoffe 5 Nr. 3, 1993.
- /28/ Lide, David R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press., Boca Raton, Florida, 2009.
- /29/ T. Filetin: Pregled razvoja i primjene suvremenih materijala, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2000.
- /30/ E. Hornbogen: Legierungen mit Formgedächtnis, Westdeutscher Verlag, Opladen, 1991.
- /31/ D. Ćorić: Utjecaj toplinske obradbe na temperaturno ovisna svojstva CuZnAl slitine, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2001.
- /32/ D.E. Hodgson, M.H. Wu, R.J. Biermann: Shape Memory Alloys, 1999.
- /33/ M. Franz: Slitine s efektom prisjetljivosti oblika, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 1995.
- /34/ E. Hornbogen, N. Jost: Alloys of Iron and Reversibility of Martensitic Transformations, European Symposium on Martensitic Transformation and Shape Memory Properties, Journal de Physique IV (1991) 1, str. C4-199 do C4-210.

- /35/ E. Hornbogen: Reversibility and Hysteresis of Martensitic Transformations, Phys. Stat. Sol. (b) 172, 1992.
- /36/ M. Franz, E. Hornbogen: Ausforming of a β -CuZn₂₄Al₉ Shape Memory Alloy, Z. Metallkunde 86 (1), 1995.
- /37/ E. Hornbogen: Legierungen mit Formgedächtnis - Neue Werkstoffe für die Technik der Zukunft, Metall 41(5), 1987.
- /38/ G. Kubla, M. Mertmann, D. Treppmann: Legierungen mit Formgedächtnis – Entwicklungsstand und Perspektiven in Deutschland, Metall 49 (3), 1995.
- /39/ D. Ćorić, M. Franz., Svojstva i primjena slitina s efektom prisjetljivosti oblika, Zavarivanje 50 (5/6), 2007.
- /40/ T. Anson: Shaping the Body from Memory, Advanced Materials&Processes Vol.158, 12, 1999.
- /41/ D. Ćorić, Smart Materials, 19th International Conference on Materials, Tribology, Recycling, MATRIB '14, Proceedings, 2014.
- /42/ <http://www.cnx.org/content> (25.02.2014.)
- /43/ Deborah D. L. Chung: Functional Materials: Electrical, Dielectric, Electromagnetic, Optical and Magnetic Applications, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2010.
- /44/ M. F. Ashby, H. Shercliff, D. Cebon: Materials – Engineering, Science, Processing and Design, Butterworth-Heinemann, 2007.
- /45/ ASM Handbook Materials Selection and Design, Volume 20, ASM, Ohio, 1997.
- /46/ J.A. Charles, F.A.A. Crane: Selection and Use of Engineering Materials, Butterworth, London, 1989.
- /47/ M. M. Farag: Selection of Materials and Manufacturing Processes for Engineering Design, Prentice Hall, London, 1989.
- /48/ D. R. Askeland, P.P. Phule: The Science and Engineering of Materials, Thomson Learning (4th Ed.), 2003.
- /49/ CES – Cambridge Engineering Selector, Granta Design, Cambridge, 2009.
- /50/ M. F. Ashby, K. Johnson: Materials in Design, Butterworth-Heinemann, 2003.
- /51/ M. Stupnišek, F. Cajner: Osnove toplinske obradbe metala, Sveučilište u Zagrebu, FSB, 2005.
- /52/ T. Filetin, I. Kramer (prevodioci i urednici): Tehnička keramika, Sveučilišni priručnik, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2005. Izvornik: <http://www.keramverband.de/brevier engl/3/31.ht>

- /53/ W. D. Callister, Jr.: Materials Science and Engineering – an Introduction, John Wiley & Sons, New York, 2000.
- /54/ M. F. Ashby, D. R. H. Jones: Engineering Materials 2, Butterworth-Heinemann, 2001.
- /55/ D. Lukkassen, A. Meidell: Advanced Materials and Structures and their Fabrication Processes, Book manuscript, Narvik University College, Norway, August 23, 2007